RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 luglio 1910.

Chimica. — *Sopra alcune analogie fra derivati dell'ossigeno e dell'azoto.* Nota del Corrispondente A. Angeli.

Le ricerche che ho eseguite in questi ultimi anni sopra i prodotti di ossidazione dell'idrossilammina mi hanno condotto a rilevare alcune nuove analogie che si riscontrano nel comportamento di questa sostanza rispetto a quello dell'idrazina e dell'acqua ossigenata, ed in questa breve comunicazione cercherò di porre in evidenza e di ordinare alcuni dei fatti oramai meglio conosciuti, riservandomi in seguito, per mezzo di opportune ricerche, di trovare nuovi argomenti che possano parlare in favore o contro di queste analogie.

Rappresentando queste sostanze per mezzo delle solite formole (1):

$$\begin{array}{ccc} OH & OH & NH_2 \\ | & | & | \\ OH & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

si vede che esse derivano dalla diretta unione fra di loro del gruppo ossidrilico e dal gruppo amminico

$$-(OH) \qquad -NH_2$$

(1) Senza volere con questo escludere le altre

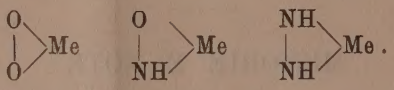
$$\begin{array}{ccc} O & O & NH \\ \| & \| & \| \\ OH_2 & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

che potrebbero spiegare egualmente bene alcune delle reazioni che queste sostanze presentano.

che già per conto loro presentano diverse rassomiglianze di comportamento (1). Tutte e tre sono state ottenute allo stato puro ed hanno i seguenti punti di fusione:

Acqua ossigenata	p. fus.	1°,4
Idrossilammina	»	33°
Idrazina	»	— 2°.

Tutte possono dare sali, dove Me rappresenta un metallo bivalente:



Se ne conoscono i derivati dietilici:

$O.C_2H_5$ / $O.C_2H_5$	p. ebollizione	65°	densità	0,827
$O.C_2H_5$ / $NH.C_2H_5$	»	83°	»	0,829
$NH.C_2H_5$ / $NH.C_2H_5$	»	84°	»	—

e forniscono anche i derivati dibenzoilici, che però non sono fra di loro comparabili; per es., a quello che proviene dall'idrossilammina spetta la forma tautomera di acido dibenzidrossammico.

Acqua ossigenata, idrossilammina ed idrazina, vengono tutte decomposte per azione del nero di platino.

Come è noto da lungo tempo, l'acqua ossigenata e l'idrossilammina cedono facilmente un atomo di ossigeno in modo da determinare processi di ossidazione:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$
$$NH_3O = NH_3 + O.$$

Sono troppo noti i processi di ossidazione determinati dall'acqua ossigenata e perciò mi limiterò ad accennare che l'idrossilammina può ossidare l'idrato ferroso a ferrico, l'acido solforoso a solforico, il sesquiossido di vanadio a tetrossido ecc. Ossida pure le aldeidi negli acidi corrispondenti (passando per le ossime e successivamente per i nitrili):

$$R.COH + NH_3O = R.COOH + NH_3$$

Come ho già detto, queste ossidazioni sono dovute alla perdita di un atomo di ossigeno, e perciò limitate all'acqua ossigenata ed all'idrossilam-

(1) Veggasi anche W. Tschellinzeff, Berliner Berichte (1904), pag. 2081.

mina. Nelle opportune condizioni, per azione degli ossidanti, possono anche perdere il loro idrogeno:

$$O_2H_2 = O_2 + H_2$$
$$NOH_3 = NO + H_3$$
$$N_2H_4 = N_2 + H_4 .$$

Nel caso dell'acqua ossigenata la reazione, nel modo più semplice, si può effettuare per mezzo dell'ossido di argento; come ha dimostrato A. v. Baeyer, e contrariamente a quanto ammettevano altri chimici, essa procede secondo l'eguaglianza (1):

$$H_2O_2 + Ag_2O = O_2 + H_2O + Ag_2 .$$

Sull'ossidazione dell'idrazina, come si sa, vennero anche fondati dei metodi analitici per determinare alcuni metalli, per mezzo del volume di azoto che si sviluppa:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O .$$

Anche l'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno in modo da dare origine a biossido di azoto; ma in questo caso la reazione non procede quantitativamente come nei precedenti, perchè contemporaneamente si sviluppa azoto e protossido di azoto in quantità variabili a seconda degli ossidanti che si impiegano (2), ed anche dalla concentrazione in cui si opera (3).

Di maggiore interesse sono i prodotti che possono fornire queste sostanze, quando si limiti l'ossidazione in modo che ciascheduna perda solamente due atomi d'idrogeno:

$$(O_2)\,H_2 = O_2 + H_2$$
$$(NOH)\,H_2 = NOH + H_2$$
$$(N_2H_2)\,H_2 = N_2H_2 + H_2 .$$

Per l'acqua ossigenata, che contiene due soli atomi d'idrogeno, evidentemente si cade nel caso prima considerato, si stabilisce un doppio legame fra i due atomi di ossigeno che si sviluppa allo stato gassoso.

Nel caso dell'idrossilammina invece si deve pervenire al termine

$$NOH$$

identico a quello che io ho già chiamato nitrossile e che si può anche considerare come l'anidride della biossiammoniaca

$$NH(OH)_2 .$$

Per ossidazione diretta, come si è visto, si perviene nella maggior parte dei casi ad un miscuglio di azoto, protossido di azoto e biossido, e vedremo

(1) Berliner Berichte 34 (1901), 749.
(2) Berliner Berichte 33 (1900); 30 (Knorre e Arndt).
(3) S. E. Sheppard, Proceedings Chem. Soc. 22, pag. 64.

poi per quale ragione; ma giovandosi di un artifizio si può raggiungere egualmente lo scopo, come a suo tempo io ho già avuto occasione di dimostrare. Infatti, facendo reagire sull'idrossilammina, nelle opportune condizioni, alcuni derivati di acidi minerali, o contenenti il residuo di un acido minerale, p. es., l'acido nitrico, si perviene ad un prodotto che per maggiore semplicità rappresenteremo con lo schema:

$$(NO_2).NH.(OH)$$

il quale però non è stabile che sotto forma di sali; in questo caso funziona da acido bibasico e si comporta secondo la forma tautomera (1);

$$\begin{matrix} NO_2H \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

Sono appunto questi sali che hanno grande tendenza a scindersi in nitrito e nel nitrossile secondo l'eguaglianza:

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix} = NO_2H + NOH.$$

Il nitrossile è instabilissimo e perciò finora non è stato possibile di isolarlo; tuttavia ne venne studiato il comportamento e le svariate reazioni che può subire; tali reazioni procedono nella maggior parte dei casi in modo quantitativo, ed alcune hanno già ricevuto importanti applicazioni nella pratica.

Trasforma p. es. le aldeidi negli acidi idrossammici:

$$R.COH + NOH = R.C(NOH).OH$$

si polimerizza per dare acido iponitroso e successivamente protossido di azoto:

$$\begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\!\! O + H_2O$$

e decompone l'idrossilammina, anche in soluzione acquosa e diluita, con sviluppo di azoto:

$$NH_2.OH + NOH = N_2 + 2HO.$$

Ciò spiega come sottoponendo l'idrossilammina all'azione dei soliti ossidanti

(1) Come a suo tempo ho dimostrato (Memorie Lincei, 1905, pag. 83) il biossido di azoto dimolecolare corrisponde all'anidride di questo acido:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$$

ed ho pure posto in rilievo che il biossido di azoto, sebbene gli spetti la formola semplice, in tutte le reazioni prende parte nella forma bimolecolare. Ciò sta in accordo con un fatto di ordine fisico, scoperto recentemente da K. Adwentowsky (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (1909), pag. 742), il quale ha trovato che il biossido di azoto a bassa temperatura ed elevata pressione è polimerizzato.

si abbia un miscuglio di prodotti che variano col mezzo di ossidazione impiegato: una parte dell'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno ed allora si ha biossido di azoto; può venire ossidata a nitrossile, e questo si polimerizza per dare protossido di azoto; ovvero il nitrossile reagisce con l'idrossilammina ancora presente, ed allora si ha sviluppo di azoto. Con acido cromico, a seconda delle concentrazioni, si può avere di preferenza biossido ovvero protossido di azoto, invece con l'acido vanadico prevale lo sviluppo di azoto.

Questo fatto dimostra che la reazione che viene riportata da alcuni trattati [1]:

$$2NH_3O + O = N_2 + 3H_2O$$

si deve considerare come la somma delle altre due:

$$NH_3O + O = NOH + H_2O$$
$$NH_3O + NOH = N_2 + 2H_2O .$$

Le precedenti trasformazioni si ripetono, per così dire, quando si considerino le idrossilammine sostituite, le quali per ossidazione forniscono come è noto i nitrosoderivati:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ R.NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} O \\ \| \\ R.N \end{matrix} + H_2O$$

i quali si possono considerare come eteri del nitrossile

$$R.NO \qquad H.NO$$

e con cui presentano anche molte reazioni che sono comuni.

Ed ora, guidati da queste analogie, passiamo a considerare i prodotti di ossidazione dell'idrazina; come si è detto essa fornisce azoto, ed in certe condizioni anche acido azotidrico.

Il termine che si dovrebbe formare in una prima fase, la diimmide

$$\begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

e che corrisponderebbe al nitrossile, ancora non è stato possibile di isolarla perchè molto instabile, ovvero perchè ancora non si è riusciti a trovare le necessarie condizioni di esperienza. Thiele [2] ha trovato che l'acido azodicarbonico

$$\begin{matrix} N.COOH \\ \| \\ N.COOH \end{matrix}$$

[1] Veggasi p. es. W. Ostwald, Grundlinien d. An. Chemie, 2ª ediz., pag. 358.
[2] Liebig's Annalen 271, pag. 130.

da lui scoperto, perdendo due molecole di anidride carbonica, non dà origine alla diimmide, come sarebbe da aspettarsi:

$$\begin{matrix} N.COOH \\ \| \\ N.COOH \end{matrix} = 2CO_2 + \begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

perchè questa subito si decompone in *idrazina* ed *azoto*:

$$2N_2H_2 = N_2H_4 + N_2.$$

Ma io ho trovato recentemente che effettuando la decomposizione dello stesso acido per mezzo di una soluzione di acido solforico diluito assieme ai prodotti di scissione riscontrati da Thiele nel caso da lui studiato, si forma anche *acido azotidrico*

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH.$$

Questi fatti, a mio modo di vedere, non si possono spiegare che ammettendo che l'ossidazione dell'idrazina proceda in modo analogo a quella dell'idrossilammina prima studiata:

$$\begin{matrix} H_2N.OH \\ H_2N.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> O + H_2O$$

Nel caso dell'idrazina, la diimmide formatasi in una prima fase si polimerizzerà per dare il tetrazoidruro

$$H_2N.N = N.NH_2$$

da cui derivano i tetrazoni di E. Fischer, che si preparano ossidando le idrazine secondarie:

$$\begin{matrix} R_2N.NH_2 \\ R_2N.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_2N.N \\ \| \\ R_2N.N \end{matrix}$$

Il polimero a sua volta darà origine ad acido azotidrico:

$$\begin{matrix} H_2N.NH_2 \\ H_2N.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN:NH \\ HN:NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH + NH_3.$$

È noto che l'idrazina fornisce acido azotidrico anche per azione dell'acqua ossigenata (1).

Ovvero il polimero si scinderà in azoto ed idrazina

$$\begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} = N_2H_4 + N_2$$

(1) Browne, Berliner Berichte 38 (1905), pag. 1825.

nello stesso modo che i tetrazoni possono perdere la metà del loro azoto che si sviluppa allo stato libero.

Ciò trova una analogia nel fatto che dal prodotto d'azione dei sali di diazobenzolo sull'idrazina, si può avere acido azotidrico ovvero il suo etere la diazobenzolimmide (1):

$$C_6H_5.N_3 + NH_3 \longleftarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow HN_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Anche in questo caso le reazioni si possono seguire meglio quando si studino le idrazine sostituite; così è noto che gli idrazocomposti dànno gli azoderivati:

$$\begin{matrix} R.NH \\ | \\ R.NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} R.N \\ \| \\ R.N \end{matrix} + H_2O$$

non solo, ma ancora lo scorso anno io ho dimostrato che la stessa fenilidrazina si può ossidare nel modo seguito per il caso della idrossilammina (2).

Facendo infatti agire gli alcali sulla benzolsolfonfenilidrazina in presenza di aldeide benzoica, si ottiene la benzoilfenilidrazina e ciò non si può spiegare che ammettendo che la reazione proceda secondo lo schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5.SO_2.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} = \begin{matrix} NH \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + C_6H_5.SO_2H$$

e che la fenilimmide si addizioni all'aldeide:

$$C_6H_5.N:NH + C_6H_5.COH = C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5.$$

Infine accennerò ad un altro gruppo di reazioni che del pari stabiliscono una analogia di comportamento fra le tre sostanze in parola.

Come ha dimostrato A. von Baeyer nel corso delle sue classiche ricerche (3), i chetoni per azione dell'acido di Caro forniscono in alcuni casi dei perossidi; in altri invece dànno lattoni che il Baeyer ammette derivino da un perossido formatosi in una prima fase:

$$\begin{matrix} -C:O_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -CO \\ >O \\ -CH_2 \end{matrix}$$

in questo caso, come si vede, *l'ossigeno si stacca dall'ossigeno* ed il Baeyer paragona giustamente questa trasformazione alla trasposizione di Beckmann che presentano le ossime:

$$\begin{matrix} -C:NOH \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -CO \\ >NH \\ -CH_2 \end{matrix}$$

in cui *l'ossigeno si stacca dall'azoto.*

(1) Berliner Berichte 26 (1893), 1263.
(2) Questi Rendiconti (1909), vol. 18. 1° sem. eag. 322.
(3) Berliner Berichte 32 (1899), 3625.

I composti dell'idrazina non vennero ancora studiati in questa direzione; ma fra i derivati dell'idrazina è noto che i fenilidrazoni perdono facilmente ammoniaca per dare indoli (sintesi di E. Fischer), che alcune tiosemicarbazidi perdendo del pari ammoniaca, molto probabilmente in seguito ad una trasformazione analoga a quella di Beckmann, forniscono benzotiazoli (1), e che i derivati dell'idrazobenzolo hanno grande tendenza a trasformarsi in derivati della semidina:

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2.$$

In questi casi quindi l'*azoto si stacca dall'azoto*.

Topografia. — *« Media Pars Urbis ». Rilievo planimetrico ed altimetrico eseguito dagli allievi della Scuola d'applicazione per gli ingegneri di Roma, colla guida del prof. U. Barbieri e dell'ing. G. Cassinis.* Nota del Corrispondente V. Reina.

Il rilievo topografico della parte sud-ovest del Palatino, la sola fino a qualche anno fa accessibile al pubblico, venne già eseguita dagli allievi della Scuola degli ingegneri di Roma nel 1903. Tale rilievo, ridotto ad una scala circa metà dell'originale, venne inserito nelle *Notizie degli scavi* del 1904, fasc. 2°. A completare il colle Palatino mancava la regione nord-est, comunemente nota sotto il nome di *Vigna Barberini*, e mancava ancora la parte centrale, detta *Villa Mills*, occupata dalle monache della Visitazione. Riscattata dal Ministero della Pubblica Istruzione, ed aperta al pubblico l'area occupata da questo convento, nel novembre del 1905 vennero, dagli allievi della Scuola, iniziate le operazioni per completare il rilievo del colle, oramai accessibile in ogni sua parte.

Completato il lavoro nell'estate 1906, nacque spontanea l'idea di collegare direttamente al Palatino le regioni monumentali limitrofe, e cioè prima il Foro Romano (2), poi il *Colosseo*, il *Colle Oppio* cogli avanzi della *Domus aurea* e delle *Terme Traiane*, e quindi il *Monte Celio*.

(1) A. Hugershoff, Berliner Berichte 36 (1903), pag. 3134.

(2) Un rilevamento sommario del Foro Romano nella scala di 1 : 500 era già stato eseguito dietro invito della Direzione generale per le Antichità e Belle Arti nella settimana dal 28 maggio al 2 giugno 1900, come tema delle esercitazioni topografiche finali degli allievi della Scuola. Tale rilievo, ridotto fotograficamente a più piccola scala, venne riprodotto nelle *Notizie degli scavi*, giugno 1900.

Le operazioni nel Foro Romano si svolsero nell'anno scolastico 1906-7, ma per il complicato intreccio dei diversi strati archeologici visibili, che si vollero entro i limiti del possibile rappresentare, si dovette replicate volte, fino a questi ultimi tempi, ritornare sul lavoro compiuto, modificando, ritoccando, completando. Negli anni successivi venne eseguito il rilevamento della restante regione monumentale.

Fino al termine dell'anno scolastico 1906-7 fu mio collaboratore il dott. U. Barbieri. Trasferito questi come professore nella Università di Genova, la guida degli allievi venne assunta dal mio nuovo assistente ing. G. Cassinis, coadiuvato a sua volta prima dall'ing. A. Valicelli, poi dall'ingegnere V. Arnerio.

Tutte le operazioni geodetiche vennero appoggiate ad una triangolazione di Roma, precedentemente eseguita da me e dal prof. G. Cicconetti (1). Di questa triangolazione cadevano entro la zona da rilevarsi i seguenti punti trigonometrici:

Campidoglio (asse della Torre):

$$x = 2608^{m},48 \qquad y = -3486^{m},74$$

S. Luca e Martina (asse della Croce sulla cupola):

$$x = 2734,53 \qquad y = -3466,67.$$

S. Francesca Romana (asse del campanile):

$$x = 3061,16 \qquad y = -3690,22$$

Villa Mills (parafulmine):

$$x = 2849,80 \qquad y = -4000,71$$

S. Giovanni e Paolo (asse del campanile):

$$x = 3357,86 \qquad y = -4192,86$$

S. Pietro in Vincoli (pilastrino sulla specola geodetica):

$$x = 3386,35 \qquad y = -3423,25$$

Le coordinate di questi punti sono riferite ad un sistema di assi avente l'origine nel segnale geodetico di *Monte Mario* ed orientato astronomicamente, coll'asse delle y diretto positivamente verso il nord, e l'asse delle x diretto positivamente verso l'est.

(1) V. Reina, *Triangolazione della città di Roma*. Rivista di Topografia e Catasto. 1896; G. Cicconetti, *Determinazioni planimetriche ed altimetriche eseguite in Roma*. Annali della Società degli ingegneri ed architetti italiani, Roma, 1897.

Facendo uso del procedimento di *Snellius* vennero determinate le coordinate di questi altri punti:

Punto A (all'estremo nord-ovest della terrazza sovrapposta ai palazzi di Tiberio e Caligola):

$$x = 2815{,}20 \qquad y = -3721{,}35$$

Punto B (all'estremo sud-ovest della stessa terrazza):

$$x = 2718{,}04 \qquad y = -3829{,}95$$

Punto C (all'estremo est del ripiano sul palazzo di Settimio Severo, comunemente detto il Belvedere):

$$x = 2986{,}37 \qquad y = -4236{,}11$$

Punto D (nella vigna Barberini, all'estremo nord-est del colle Palatino):

$$x = 3106{,}82 \qquad y = -3826{,}85$$

Punto E (nel prato annesso alla Scuola ingegneri, sovrastante all'ingresso delle Terme di Trajano):

$$x = 3579{,}03 \qquad y = -3666{,}51$$

Punto F (nel giardino del convento di S. Giovanni e Paolo sul Monte Celio, nel lato prospettante il Colosseo):

$$x = 3409{,}19 \qquad y = -3986{,}49$$

Punto M (all'estremo nord-est della Basilica Giulia):

$$x = 2762{,}27 \qquad y = -3603{,}86$$

I primi tre punti sono quelli stessi che hanno servito al rilievo della parte già pubblicata del Palatino.

Accoppiando i punti due a due si poterono calcolare le loro distanze reciproche, e con tali distanze, ridotte nella scala di 1 : 500, quella stessa nella quale volevasi eseguire il disegno, i punti stessi vennero collocati a posto sullo stiratore, avendosi numerosi controlli e verificazioni. La loro posizione risultò in generale definita sul disegno entro i limiti del decimo di millimetro. Si ottenne così una piccola triangolazione ricoprente tutta la zona da rilevarsi, che servì di base a tutte le successive operazioni planimetriche.

Calcolando d'altra parte l'*azimut* di uno qualunque dei lati per mezzo delle coordinate dei suoi estremi, cioè l'angolo formato dal lato stesso colla direzione del meridiano, veniva ad essere *orientata* tutta la rete. Fu con questo procedimento che vennero tracciate sul disegno le freccie indicanti la direzione del meridiano.

Alla triangolazione principale vennero poi riattaccate tante triangolazioni minori e tante poligonali staccantisi da un vertice per andare a collegarsi a un altro vertice, le quali permisero di penetrare in tutte le costruzioni e di rilevarne le più minute particolarità.

Le misure angolari della rete trigonometrica maggiore si fecero con teodoliti, quelle delle reti secondarie e delle poligonali con tacheometri: nel rilievo dei particolari, fatto solitamente col metodo delle coordinate polari, si adoperarono gli squadri graduati. Per quanto riguarda le misure di lunghezza, i lati delle poligonali si misurarono esclusivamente con nastri metallici, mentre per le misure secondarie si adoperarono fettuccie di tela.

Come caposaldo di partenza nelle operazioni altimetriche venne assunto quello stabilito sull'*Arco di Settimio Severo* dall'Istituto geografico militare (dischetto di ottone sullo zoccolo dell'arcata centrale, alla base della parete volta verso sud). La quota di questo caposaldo determinata dal mareografo di Genova, e proveniente dalla livellazione geometrica eseguita dallo stesso Istituto lungo la linea Genova-Pisa-Livorno-Civitavecchia-Roma, già era stata trasmessa, fino dall'epoca del primo rilievo del Foro, nella cifra di

$16^{m},22$.

A questa quota venne riferita la livellazione del Palatino nel rilievo eseguito nel 1903. Si credette quindi conveniente anche nel rilievo degli anni successivi, non mutare il dato di partenza.

Terminata nel 1908, da parte dell'Istituto geografico militare, la compensazione dei poligoni della rete di livellazione italiana ed il loro riattacco ai mareografi distribuiti lungo le coste, ed applicate a tutte le quote le correzioni ortometriche, nella pubblicazione: *Livellazione geometrica di precisione della città di Roma* (Firenze, Barbèra 1908), vennero resi di pubblica ragione i risultati definitivi ottenuti. Secondo questa pubblicazione al caposaldo dell'*Arco di Settimio Severo* viene assegnata la quota

$16^{m},08$

inferiore cioè di 14^{cm} a quella sopra riportata. Volendo dunque riferire le numerose quote segnate su tutto il rilievo allo *zero delle altezze* attualmente assunto dall'Istituto geografico militare, e che è da ritenersi come definitivo, ad ognuna di esse deve applicarsi la correzione costante

$-0^{cm},14$.

Le operazioni di livellazione vennero compiute con livelli a cannocchiale. I punti cui si riferiscono le quote, ordinariamente espresse in cm., sono segnate nel disegno con un punto rosso. Nei punti non suscettibili di una precisa determinazione, la quota venne arrotondata al decimetro. Nelle regioni

dove il terreno lo permetteva, vennero ancora determinate le curve di livello di metro in metro, adoperando sia il metodo tacheometrico, quanto quello delle sezioni fatte col sussidio di livelletti usati a mano. Nel disegno le curve sono tracciate in color seppia e numerate di 5 in 5 metri.

Per dare un'idea dei dislivelli presentati dalla zona rilevata, qui si riportano alcune delle quote di livellazione.

Quote altimetriche di alcuni capisaldi di livellazione e loro località.

	m
Sacellum in travertino sotto il *lapis niger*	11,99
Janus quadrifrons pavimento in travertino.	12,95
Pavimento in travertino dell'*Arcus Augusti*	13,37
Pavimento marmoreo della *Basilica Aemilia*	13,41
Pavimento del presunto tempio di *Ercole* sotto la chiesa di S. Anastasia.	14,32
Pavimento marmoreo della *Basilica Iulia*	15,03
Zoccolo del fornice centrale dell'*Arcus Severi* (caposaldo di partenza della livellazione).	16,22
Sala orientale della *Domus gelotiana*, pavimento in mosaico	16,55
Pavimento della chiesa di S. Teodoro	17,70
Soglia d'ingresso al *Templum Romuli*	17,72
Pavimento marmoreo del *Forum Pacis*	17,82
Soglia del cancello d'ingresso alla chiesa di San Teodoro	20,34
Pavimento in travertino sotto il fornice centrale dell'*Arcus Constantini*	21,38
Soglia del cancello d'ingresso al Palatino lungo la via di S. Gregorio	22,90
Primo gradino di fronte all'ingresso del Colosseo	23,74
Pavimento marmoreo del *Templum Vespasiani*	25,47
Primo gradino della scalinata d'accesso alla chiesa di S. Gregorio	26,62
Pavimento marmoreo della *Basilica Maxentii.*	26,90
Pavimento marmoreo del *Paedagogium*	28,21
Zoccolo in travertino dell'*Arcus Titi*	30,41
Gradino inferiore della scaletta d'ingresso alla *Domus Aurea*	35,70
Primo gradino della scala d'accesso al Palazzo Senatorio	36,72
Pavimento della sala orientale della *Domus Augustana*	38,9
Pavimento marmoreo all'estremo settentrinale dell'*Hippodromus* (Stadium)	38,93
Soglia d'ingresso alla chiesa di S. Giovanni e Paolo.	40,77
Pavimento del *Tablinum* della *Domus Liviae.*	41,11
Bordo in travertino del pavimento all'angolo nord del *Cryptoporticus.*	43,34
Primo gradino della moderna scala d'accesso alla *Bibliotheca*	45,74

	m
Ingresso alla chiesa di S. Sebastiano	46,38
Primo gradino della moderna scaletta di accesso alla *Domus Flavia* (lato nord-ovest)	47,53
Pavimento marmoreo della *Academia*	47,83
Pavimento marmoreo della vasca del *Nimpheum* nella *Domus Flavia*	48,57
Bordo di travertino limitante il pavimento marmoreo dell'esedra sud-ovest della *Domus Flavia*	49,25
Soglia del convento di S. Giovanni e Paolo, verso il giardino	49,84
Zoccolo della ringhiera limitante la terrazza a nord-est dell'*Hippodromus*	49,90
Zoccolo della ringhiera all'estremo sud-ovest dei Giardini Farnesiani	50,44
Soglia del cancello d'ingresso all'ex convento della Visitazione a Villa Mills (sulla via di S. Bonaventura)	50,64
Piano superiore del pilastro della ringhiera all'angolo nord dei Giardini Farnesiani (punto A)	52,16
Sterrato davanti alle Sette Sale	53,6

Per rappresentare nel disegno, almeno entro certi limiti, la diversa natura delle costruzioni, venne adoperato il nero pieno per le costruzioni in mattoni, la punteggiatura alternata con piccoli tratti rettilinei per le costruzioni in calcestruzzo, la punteggiatura semplice per quelle in tufo, il tratteggio per le costruzioni tarde o medioevali, il color rosso per le costruzioni moderne. Nella esecuzione in penna molto mi valsi dell'opera del sig. L. Caccia, abile disegnatore, inserviente nel Gabinetto di Geodesia.

Meccanica. — *Su la velocità angolare dei fluidi eterogenei, rotanti, limitati da figura di equilibrio.* Nota di UMBERTO CRUDELI, presentata dal Corrispondente P. PIZZETTI.

In seguito a gentile suggerimento del sig. prof. Pizzetti, generalizzo quì, al caso del fluido eterogeneo rotante, che occupa uno spazio finito limitato da figura di equilibrio convessa, la mia diseguaglianza

$$\omega < \sqrt{\pi k \varrho_m}$$

che si trova nella Nota di questi Rendiconti del 22 maggio u. s. (1), intendendo ora ϱ_m rappresenti la densità massima del fluido stesso.

(1) Questi Rendiconti, 1910, XIX, 1° sem., pag. 666.

Per semplificare il procedimento di calcolo, partirò, quì, dalla nota formula (n rappresentando la normale volta verso l'interno) (1)

$$\text{(I)} \qquad \int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn}\,d\sigma + \int_s \frac{\Delta^2 U}{r}\,dS = 0$$

ove

$$U = V + \frac{\omega^2}{2}(x^2 + y^2)\ ,$$

in cui

$$V = k\int_S \varrho\,\frac{dS}{r}$$

e dove nella

$$r = \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2}$$

s'intenda che $(x\,,y\,,z)$ sia un punto esterno al fluido.

Dalla (I), con lo stesso metodo della suddetta Nota, e con gli stessi simboli, ottengo

$$\text{(II)} \quad 2\pi\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + \int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma + 2\omega^2\left(\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r}\right)_s - 4\pi\left(\frac{dV}{dn_s}\right)_s = 0\,.$$

Ma, data la natura del contorno, si ha, ovviamente,

$$\text{(III)} \qquad \frac{d}{dn_s}\int_s \varrho\,\frac{dS}{r} < \frac{d}{dn_s}\int_s \varrho_m\,\frac{dS}{r}\ ,$$

in ogni punto esterno o superficiale, giacchè

$$V = \int_s \frac{\varrho_m}{r}\,dS + \int_S \frac{(\varrho - \varrho_m)}{r}\,dS$$

da cui

$$\frac{dV}{dn_s} = \int_s \frac{\varrho_m}{r^2}\cos\varphi_e\,dS + \int_s \frac{(\varrho - \varrho_m)}{r^2}\cos\varphi_e\,dS\ ,$$

dove è noto il significato dell'angolo φ_e. E il contorno essendo, per ipotesi, convesso, $\cos\varphi_e > 0$ all'esterno o in superficie; dnnque

$$\frac{dV}{dn_s} < \int_s \frac{\varrho_m}{r^2}\cos\varphi_e\,dS$$

che rappresenta appunto la (III).

(1) Formula che si ottiene subito, osservando che $U = \text{cost.}$ sul contorno.

Dalla quale ottengo

$$\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r} > \frac{1}{\varrho_m}\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{\varrho}{r}\,dS\,,$$

ovvero

$$\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r} > \frac{1}{k\varrho_m}\frac{dV}{dn_s}\,,$$

da cui

$$\left(\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r}\right)_s > \frac{1}{k\varrho_m}\left\{\frac{dU}{dn_s} - \frac{\omega^2}{2}\frac{d(x^2+y^2)}{dn_s}\right\}_s .$$

Ciò posto, consideriamo uno dei punti del contorno in cui il piano tangente è normale all'asse di rotazione. Avrò, nel punto medesimo, che denoterò egualmente con (s),

(IV) $$\left(\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r}\right)_s > \frac{1}{k\varrho_m}\frac{dU}{dn_s}\,.$$

Ma, nel punto in discorso, la (II) diventa

$$-2\pi\left(\frac{dU}{dn_\sigma}\right)_s + \int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma + 2\omega^2\left(\frac{d}{dn_s}\int_s \frac{dS}{r}\right)_s = 0\,.$$

Talchè, in virtù della diseguaglianza (IV), avrò

$$-2\pi\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + \int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma + \frac{2\omega^2}{k\varrho_m}\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s < 0\,.$$

Da cui

$$2(\pi k\varrho_m - \omega^2)\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s > k\varrho_m\int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma\,.$$

E, avendosi $\int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma > 0$, giacchè, il contorno σ essendo, per ipotesi, convesso, $\cos\varphi > 0$ e, inoltre, $\frac{dU}{dn} > 0$, sarà, a fortiori,

$$(\pi k\varrho_m - \omega^2)\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s > 0\,,$$

da cui

$$\pi k\varrho_m - \omega^2 > 0$$

ovvero

$$\omega < \sqrt{\pi k\varrho_m}$$

come volevo dimostrare.

Geodesia. — *Determinazione astronomica di latitudine eseguita nella Specola geodetica dell'Università di Genova nel 1908 col metodo delle distanze zenitali in meridiano.* Nota di U. Barbieri, presentata dal Corrispondente V. Reina.

In una Nota di recente pubblicazione in questi Rendiconti (1), io esponevo i risultati ottenuti in una determinazione astronomica della latitudine della Specola geodetica dell'Università di Genova, col metodo delle *distanze zenitali circummeridiane*, accennando altresì che dopo tal procedimento fu tenuto l'altro delle *distanze zenitali in meridiano*.

Scopo della presente Nota è appunto il resoconto dei risultati conseguiti con detto secondo metodo.

Per questa seconda determinazione furono scelte 50 stelle e ripartite in 5 gruppi di 10 stelle ciascuno, con la nota avvertenza che, mentre per ogni stella la distanza zenitale non doveva oltrepassare i 30°, fosse, in ogni gruppo, piccola la somma algebrica delle distanze zenitali: la prima condizione fu per ogni stella soddisfatta, ad eccezione di

$$\alpha \text{ Ophiuci } z = +31^\circ 47'$$
$$\beta \text{ Delphini } z = +30^\circ 08';$$

per la seconda si ha poi

Gruppo	I	$\Sigma z =$	$-0^\circ 37'$
»	II	»	$-4^\circ 09'$
»	III	»	$-4^\circ 55'$
»	IV	»	$+8^\circ 15'$
»	V	»	$+5^\circ 04'$
		$\Sigma z =$	$+3^\circ 38'$

La necessità di soddisfare alle due precedenti condizioni, obbligò a introdurre fra le 50 stelle, parecchie di cui nelle Effemeridi adottate del B. A. J. non figuravano che le posizioni medie; fu quindi necessario il calcolo delle loro posizioni apparenti, il quale si fece in doppio modo, coi due sistemi di formole diversi, riportati dalle Effemeridi stesse.

Per le modalità seguite nel procedimento d'osservazione si rimanda alla Memoria del prof. V. Reina (2), già richiamata nella Nota precedente: diremo solo che lo strumento fu tenuto accuratamente in meridiano con l'aiuto di una piccola mira notturna collocata nel vertice Istituto Idrografico, per la cui direzione le operazioni geodetiche già compiute avevano fatto conoscere l'azimut gedetico, presumibilmente assai prossimo a quello astronomico.

(1) Nota presentata nella seduta del 22 maggio 1910.

(2) V. Reina, *Determinazioni astronomiche di latitudine ed azimut eseguite lungo il meridiano di Roma.*

Le osservazioni ebbero luogo nei giorni 4, 8, 9, 10, 12, 17 agosto, questa saltuaria successione essendo dovuta all'incostanza del tempo: ogni sera, al termine delle osservazioni, il circolo verticale veniva reiterato di 30°.

A schiarimento delle modalità seguite nel calcolo delle latitudini, si riportano qui appresso due quadri relativi alle deduzioni della latitudine dalle osservazioni del gruppo I, compiute la sera del 9 agosto, prima volta in cui tal gruppo potè essere osservato in modo completo.

9 agosto 1908.

Barom. = 755m,90 Gruppo I: Z = 60° t = 25°,80 (termometro annesso al barom.) t_1 = 25°,55 (termometro esterno)

Stelle	Declinazione	Distanza zenitale vera	Rifrazione	Distanza zenitale apparente	Lettura del circolo zenitale	Zenit strumentale
	° ′ ″	° ′ ″	″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″
γ Herculis	19,22,17	25,02,36	25,6	25,02,10.4	35,19,46.2	60,21,56.6
η Draconis	61,43,37	17,18,44	17,1	17,18,26.9	43,03,30.1	57.0
η Herculis	39,06,03	5,18,50	5,1	5,18,44.9	65,40,42.2	57.3
Gr. 2377	56,57,02	12,32,09	12,2	12,31,56.8	72,53,50.0	53.2
ε Herculis	31,03,54	13,20,59	13,0	13,20,46.0	47,01,13.4	59.4
ζ Draconis	65,49,57	21,25,04	21,5	21,24,42.5	38,57,14.3	56.8
π Herculis	36,54,58	7,29,55	7,2	7,29,47.8	67,51,42.1	54.4
β Draconis	52,22,24	7,57,31	7,7	7,57,23.3	68,19,20.3	57.0
α Ophiuci	12,37,44	31,47,09	34,1	31,46.34.9	28,35,25 5	60.4
ω Draconis	68,48,18	24,23,25	24,9	24,23,00.1	35,59,02.2	62.2

Dai valori elencati nell'ultima colonna si deduce il zenit strumentale prossimo

$$Z = 60° 21' 57''.4,$$

con il quale si procede all'ulteriore calcolo seguente:

Stelle	Posizione del cerchio	Culminazione	Lettura del circolo zenitale	Distanza zenitale apparente	Rifrazione	Declinazione	Latitudine
			° ′ ″	° ′ ″	″	° ′ ″	° ′ ″
γ Herculis	E	S	35,19,46.2	25,02,11.2	25,55	19,22,16.76	44,24,53.51
η Draconis	O	N	43,03,30.1	7,18,23.7	17,06	61,43,37.06	52.70
η Herculis	O	S	65,40,42.2	5,18,44.8	5,09	39,06,02.68	52,57
Gr. 2377	E	N	72,53,50.0	12,31,52.6	12,18	56,57,01.89	57,11
ε Herculis	E	S	47,01,13.4	13,20,44.0	13,01	31,03,53.70	50,71
ζ Draconis	O	N	38,57,14.3	21,24,43.1	21,51	65,49,56.82	52,21
π Herculis	O	S	67,51,42.1	7,29,44.7	7,23	36,54,58.31	50,24
β Draconis	E	N	68,19,20.3	7,57,22.9	7,68	52,22,24.45	53,87
α Ophiuci	E	S	28,35,25.5	31,46,31.9	34,05	12,37,43.69	49,64
ω Draconis	O	N	35,59,02.2	24,22,55.2	24,93	68,48,17.96	57,83

Si riporta qui appresso per ogni gruppo un quadro riassuntivo dei risultati ottenuti.

Stella	Posizione del cerchio	Culminazione	4 agosto Z = 0°		8 agosto Z = 30°		9 agosto Z = 60°		10 agosto Z = 90°		12 agosto Z = 120°		17 agosto Z = 150°	
			φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_O}{2}$
Gruppo I.														
γ Herculis	E	S	49,66	50,10	53,58	53,45	53,51	53,10	58,06	54,00	56,79	54,43	54,04	51,03
η Draconis	O	N	50,55		53,33		52,70		49,94		52,08		48,02	
η Herculis	O	S	56,00	55.29	49,49	52,00	52,57	54,84			50,91	54,10	49,16	52,33
Gr. 2377	E	N	54,58		51,51		57,11				57,30		55,51	
ε Herculis	E	S	52,76	54,12	52,32	54,60	50,71	51,46	51.03	52,37	52,11	52,79	54,03	54,74
ζ Draconis	O	N	55,49		56,88		52,21		53,70		53,46		55,46	
π Herculis	O	S	49,93	52,88			50,24	52,05	55,51	53,50	55,67	52,75	55.89	52,54
β Draconis	E	N	55,82				53,87		51,50		49,82		49,20	
α Ophiuci	E	S			53,14	53,61	49,64	53.73	53,04	54,03	49,20	51,26	52,26	54,28
ω Draconis	O	N			54,08		57,83		55,02		53,31		56,30	
Gruppo II.														
μ Herculis	O	S	53,35	53,73	52,64	54,23			57,11	57,08	49,04	(1) 50,82	54,04	51,03
ξ Draconis	E	N	54,42		55,82				57,06		55,16		48,02	
γ Draconis	E	N	53,96	53,31	56,65	56,49	54,73	52,15	50,18	51,26	50,04		49,16	52,33
o Herculis	O	S	52,66		56,34		49,57		52,33				55.51	
[36 Draconis]	O	N	51,70	50,81			58,70	54,66	49,22	50,72	50,46	50,66	54,03	54,74
109 Herculis	E	S	49,91				50,63		52,21		50,85		55,46	
χ Draconis	E	N	54,22	56,11	52,15	54,18	54,31	52,65			57,73	57,54	55.89	52,54
α Lyrae	O	S	58,01		56,21		50,99		53,94	(2) 50,49	57.36		49,20	
[Gr. 2640]	O	N	52,59	53,27	53,48	53,49			49,49		53,20	51,58	52.26	54,28
110 Herculis	E	S	53,95		53,50				49,25		49,97		56,30	
Gruppo III.														
β Lyrae	E	S	53,22	53,06	54,60	54,29	52,14	52,65	52,40	(2) 52,97	51,77	52,40		
o Draconis	O	N	52,90		53,98		53,15		52,21		53,03		53,72	(2) 51,71
γ Lyrae	O	S	56,19	55,25	54,50	(1) 54,28	48,93	52,72	54,88		54,63	53,17	48,87	
δ Draconis	E	N	54,31		54,23		56,52				51,72		50.53	
$\varkappa$ Cygni	E	N	51,38	50,51	53,88		52,95	50,66	53,68	53,65	53,82	54,84	49,34	49,04
β Cygni	O	S	49,64				48,37		53,63		55,89		48,73	
δ Cygni	O	N	53,67	53,47			57,77	52,89	50,02	51,20	53,48	54,03	51,98	51,96
[15 Cygni]	E	S	53,27				48,01		52,38		54,58		51,94	
δ Sagittae	E	S	51,69	52,64			50,79	52,62	52,51	52,16	57,39	55,29	53,52	52,80
ε Draconis	O	N	53,60				54,45		51,82		53,20		52,07	

(1) Risultato della combinazione $\frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_E+\varphi_E}{2}+\varphi_O\right)$.

(2) » » » $\frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_O+\varphi_O}{2}+\varphi_E\right)$.

Stella	Posizione del cerchio	Culminazione	4 agosto Z = 0°		8 agosto Z = 30°		9 agosto Z = 60°		10 agosto Z = 90°		12 agosto Z = 120°		17 agosto Z = 150°	
			φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$	φ	$\frac{\varphi_E+\varphi_0}{2}$
Gruppo IV.														
[33 Cygni]	O	N	54,17	54,36			53,22	52,85	57,10	53,93			51,56	51,51
γ Cygni	E	S	54,55				52,48		50,77				51,46	
δ Cephei	E	N	52,51	53,01	50,87	51,42	54,51	54,91	50,58				54,06	(2) 53,93
β Delphini	O	S	53,51		51,96		55,32		49,51				53,89	
α Delphini	O	S	52,41	51,71	52,40	53,09	50,35	53,21	48,22	(1) 50,90			53,72	
α Cygni	E	N	51,00		53,78		56,08		50,88					
η Cephei	E	N	53,34	54,14	54,23	54,12	52,28	53,43	56,27				54,04	53,92
ν Cygni	O	S	54,95		54,02		54,58						53,81	
[τ Cygni]	O	S	55,45	56,16	54,11	54,08	55,10	53,46					53,83	52,82
α Cephei	E	N	56,87		54,06		51,83						51,96	
Gruppo V.														
I Pegasi	E	S	53,84	54,76	48,85	52,46	54,08	51,89	57,34	54,72	50,67	51,80	57,29	54,82
β Cephei	O	N	55,68		56,07		49,71		52,10		52,93		52,35	
74 Cygni	O	S	55,44	(1) 55,87			52,28	52,63	55,90	53,15	52,60	52,33	53,00	53,02
[13H Cephei]	E	N	56,25				52,98		50,40		52,07		53,04	
[χ Pegasi]	E	S	56,35		53,46	51,82	52,23	52,62	51,55	52,74	56,02	55,66	53,49	54,25
π^3 Cygni	O	N			50,18		52,91		53,93		55,30		55,01	
16 Pegasi	O	S	52,68	52,65			56,19	54,04	53,49	53,10	53,73	55,21	51,47	51,93
20 Cephei	E	N	52,61				51,89		52,70		56,68		52,39	
[27 Pegasi]	E	S	54,26	54,88	53,34	51,72	55,11	55,38	53,04	52,30	51,67	52,29	52,32	52,22
ζ Cephei	O	N	55,50		50,09		55,66		51,56		52,91		52,12	

Come è teoricamente noto (3), si giungerà in modo assai semplice al risultato riassuntivo finale, effettuando le medie semplici dei valori ottenuti per ogni gruppo di stelle e per ogni posizione del cerchio; ciò porta alla formazione del quadro seguente:

Gruppo	Z = 0°	Z = 30°	Z = 60°	Z = 90°	Z = 120°	Z = 150°	Medie	Numero delle osservazioni
	44°24′	44°24′	44°24′	44°24′	44°24′	44°24′		
I	53,10(8)	53,41(8)	53,04(10)	53,47(8)	53,07(10)	52,98(10)	44°24′53.16	54
II	53,45(10)	54,60(8)	53,15(8)	52,39(9)	52,65	52,98(10)	53.18	52
III	52,99(10)	54,28(5)	52,31(10)	52,50(9)	53,95(10)	51,38(9)	52.81	53
IV	53,88(10)	53,18(8)	53.57(10)	51,63(7)		53,04(9)	53.15	44
V	54,54(9)	52,00(6)	53,20(10)	53,20(10)	53,46(10)	53,25(10)	53.34	55
Medie	53,58	53,51	53,05	52,68	53,30	52,75	44,24,53.13	258

(1) Risultato della combinazione $\frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_E+\varphi_E}{2}+\varphi_0\right)$.

(2) » » » $\frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_0+\varphi_0}{2}+\varphi_E\right)$.

(3) Vedî V. Reina, loc. cit., pag. 20.

In questo quadro i numeri fra parentesi rappresentano le osservazioni da cui furono dedotte le medie semplici, ed essi furono assunti come pesi nella formazione delle medie rappresentate nell'ultima linea e nella penultima colonna.

Il buon accordo presentato in questa tabella fra i valori della latitudine ottenuti nelle diverse posizioni del cerchio, sta a provare la bontà della graduazione.

Assumendo come risultato finale la media dei valori registrati nella penultima colonna, quando si assumano come pesi relativi i numeri elencati nell'ultima, si ottiene

$$\varphi = 44° 24' 53'',13 \qquad m = \pm 0'',09.$$

Ricordando quanto si era ottenuto nella Nota precedente, se ne conclude quindi che coi due metodi si sono conseguiti, in buon accordo fra di loro, i seguenti risultati:

$\varphi = 44°,24',52''.91$ $m = \pm 0'',17$ da 112 doppie osservazioni circummeridiane

$\varphi = 44°,24',53''.13$ $m = \pm 0'',09$ da 258 osservazioni meridiane di 50 stelle.

Combinando questi due valori con pesi inversamente proporzionali ai quadrati dei rispettivi errori medi, si ottiene per risultato finale

Latitudine astronomica della Specola geodetica dell'Università di Genova

$$\varphi = 44° 24' 53'',082 \qquad m = \pm 0'',10$$

(Epoca 1908.59).

La riduzione al polo medio di questo valore, dedotta nel modo noto, importa $-0'',16$, onde in definitiva

(1) $$\varphi = 44° 24' 52'',922.$$

Il collegamento geodetico della Specola alla rete di 1° ordine dello Stato, attualmente in corso di stampa nella « *Rivista di Astronomia e Scienze affini* » ha dato, per latitudine geografica della Specola stessa, dedotta con trasporto del vertice di 1° ordine « *Istituto Idrografico della Marina in Genova* » punto di derivazione delle coordinate geodetiche,

$$\varphi = 44° 24' 52'',862.$$

L'accordo di questo col valore (1), mentre sta a dimostrare, com'era prevedibile, che la differenza fra la latitudine geodica ed ellissoidica della Specola è dell'ordine degli errori d'osservazione, costituisce altresì una prova della bontà delle determinazioni eseguite.

Fisica. — *Esaltazione della birifrangenza del ferro Bravais di recente preparazione.* Nota di L. Tieri, presentata dal Socio P. Blaserna.

L'utilità del metodo ideato dal prof. Corbino (1) per lo studio dell'andamento dell'intensità del campo tra i poli di un'elettrocalamita e la difficoltà di trovare in commercio del ferro Bravais vecchio, dalla enorme birifrangenza del quale dipende la sensibilità del metodo, mi invogliarono a questo lavoro, che ha per iscopo di ricercare i metodi più opportuni per invecchiare artificialmente il ferro Bravais di preparazione recente.

Sin dal 1907 Cotton e Mouton (2) trovarono che le proprietà magneto-ottiche del ferro Bravais di recente preparazione si accentuano nettamente col riscaldamento; però il liquido che così si ottiene è molto meno attivo del vecchio ferro Bravais. Col riscaldamento prolungato essi riuscirono ad ottenere un liquido a birifrangenza superiore, in valore assoluto, a quella del ferro Bravais di vecchia data; però tale liquido, insieme ad altri inconvenienti, conserva in parte la birifrangenza dopo l'interruzione del campo e presenta dei rilevanti effetti di ereditarietà.

Descriverò altri metodi che mi hanno dato risultati molto soddisfacenti.

Azione della luce. — Il 20 giugno esposi al sole due serie di 7 fialette ciascuna, perfettamente chiuse e contenenti ferro Bravais. Una delle serie fu collocata in una busta di carta nera in modo che su di essa agisse il riscaldamento prodotto dai raggi solari; (la temperatura nell'interno della busta raggiungeva i 60° nelle ore più calde della giornata); l'altra fu posta nel fondo di un cristallizzatore contenente acqua, in modo che su essa agisse la luce, mentre per il cambiamento dell'acqua operato parecchie volte durante il giorno, non si oltrepassava mai la temperatura di 31° (3). Inoltre, il suo livello fu sempre mantenuto circa 5 cm. al disopra delle fialette. Di tutti i liquidi, presi sotto lo stesso spessore, furono inizialmente costruite le curve, che davano il valore della birifrangenza in lunghezze d'onda nel rosso in funzione dei campi in gauss. La prima fialetta di ciascuna serie conteneva gli strati superficiali di ferro Bravais posteriore al 1881. Esso dava 3,5 lunghezze d'onda (birifrangenza negativa) per un campo di 10,000 unità;

(1) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIX, 1° sem. 1910, p. 540.

(2) Ann. de Chimie et de Phys. VIII, Serie 11, 1907, p. 181.

(3) È stata iniziata la stessa esperienza mantenendo la temperatura dell'acqua nel cristallizzatore al disotto di 22°. Le alterazioni della birifrangenza magnetica del ferro Bravais, per azione della luce, sono in questo caso più lente.

cioè, per tale campo le vibrazioni parallele alle linee di forza si propagavano 3,5 λ più velocemente di quelle perpendicolari. La seconda fialetta conteneva gli strati al fondo del precedente liquido. Anche questo dava inizialmente una birifrangenza negativa (circa $^2/_3$ λ per 10,000 unità). La terza e la quarta contenevano rispettivamente la parte superficiale e quella al fondo di ferro Bravais anteriore al 1898. La prima dava birifrangenza negativa (circa 6 λ per 10,000 unità); l'altra presentava il fenomeno dell'inversione. La quinta e la sesta contenevano rispettivamente gli strati superficiali e quelli al fondo di ferro Bravais posteriore al 1900. Gli strati superficiali davano birifrangenza positiva ($^1/_3$ λ per 16,500 unità); quelli al fondo birifrangenza anche positiva (2,5 λ per 10,000 unità). Finalmente la settima conteneva ferro Bravais recente a birifrangenza positiva ($^3/_4$ λ per 16,500 unità).

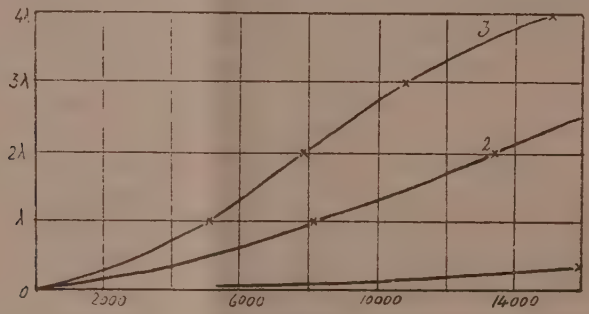


Fig. 1.

Costruita la curva di birifrangenza per ciascun campione dopo 1 $^1/_2$, 3 e 5 giorni di esposizione al sole, si trovò che la birifrangenza non si era alterata sensibilmente per i liquidi vecchi negativi e ad inversione; che la birifrangenza dei positivi vecchi e recenti, sottoposti all'azione del calore oscuro, incominciò ad alterarsi debolmente solo dopo il quarto giorno; mentre si trovò enorme l'alterazione subita dalla birifrangenza degli stessi liquidi positivi sottoposti all'azione della luce.

Per gli strati superficiali di ferro Bravais posteriore al 1900, la birifrangenza era inizialmente rappresentata dalla curva 1 della fig. 1, in cui sono riportate come ascisse i campi in gauss, e come ordinate la birifrangenza in lunghezze d'onda nel rosso. Dopo un giorno e mezzo di esposizione alla luce si ebbe la curva 2, dopo 3 giorni la curva 3, dopo 5 giorni non si ebbe più traccia di birifrangenza. Probabilmente tenendolo ancora esposto alla luce si sarebbe verificata l'inversione, come avvenne per una fialetta contenente lo stesso liquido ed esposta all'azione delle radiazioni solari senza tenerla immersa nell'acqua (nel quale caso le alterazioni del ferro Bravais sono più rapide): esso, dopo 5 giorni circa, accusava una debole birifrangenza negativa. Invece per gli strati al fondo dello

stesso ferro Bravais, la birifrangenza che era inizialmente rappresentata dalla curva 1 della fig. 2, dopo un giorno e mezzo era enormemente diminuita e presentava l'inversione (curva 2); dopo tre giorni era completamente negativa (curva 3). Il liquido però era diventato molto torbido e dovetti convenientemente diluirlo in acqua distillata: fu dopo tale diluizione che si ottenne la curva 3. Dopo 5 giorni la birifrangenza negativa era rimasta presso a poco stazionaria; però agitando il liquido con una pipetta divenne più trasparente e la sua birifrangenza subì un aumento (curva 4) (1).

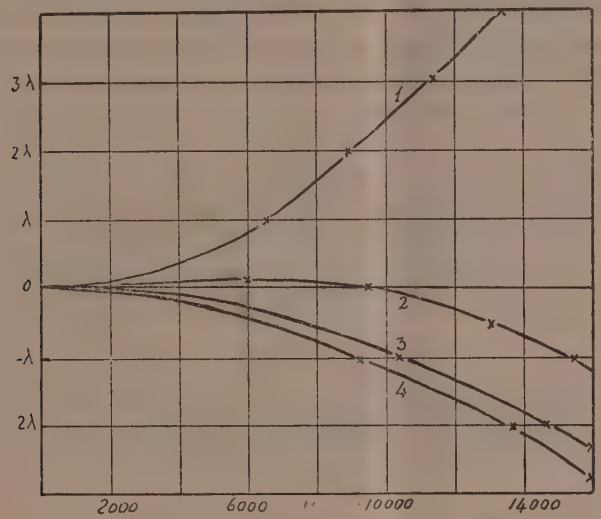


Fig. 2.

Il comportamento del ferro Bravais recente è riportato nella fig. 3. La curva 1 dà la birifrangenza iniziale del liquido, la 2 dopo un giorno e mezzo di esposizione alla luce, la 3 dopo 3 giorni. Dopo 5 giorni, il liquido essendo diventato molto torbido e vischioso, per studiarne la birifrangenza fu diluito in due parti d'acqua. Dava così diluito ancora birifrangenza positiva e precisamente 3 λ per 16,500 gauss. La curva 3 ci dice che il ferro Bravais ora in commercio, dopo una conveniente esposizione alla luce, acquista una birifrangenza dello stesso ordine di grandezza (in valore assoluto) di quella posseduta dai campioni di ferro Bravais di maggiore attività. È da notare che l'aspetto dei liquidi, la cui birifrangenza viene ad essere alterata dalla luce va cambiando. Essi incominciano coll'intorbidarsi, e con un'azione prolungata della luce finiscono per diventare vischiosi.

(1) La parte al fondo di un altro campione positivo posteriore al 1898, dopo pochi giorni di esposizione alla luce divenne torbido e non presentò birifrangenza di sorta. Con l'agitazione il liquido diventò man mano più trasparente e più birifrangente (birifrangenza negativa).

Anche per un campione di ferro Bravais di preparazione recente ho notato che dopo sette giorni di esposizione diretta al sole, la birifrangenza cambia di segno.

Dopo alcuni giorni di esposizione al sole, in questi liquidi incominciano a depositarsi i granuli, fino a che alla parte superficiale delle fialette si osserva uno strato di liquido incolore. Questo fatto porta alla conclusione che i granuli in sospensione vanno sempre più ingrandendosi sotto l'azione della luce.

Azione degli acidi e dei sali sulla birifrangenza del ferro Bravais ora in commercio. — Quando si espone alla luce il ferro Bravais di re-

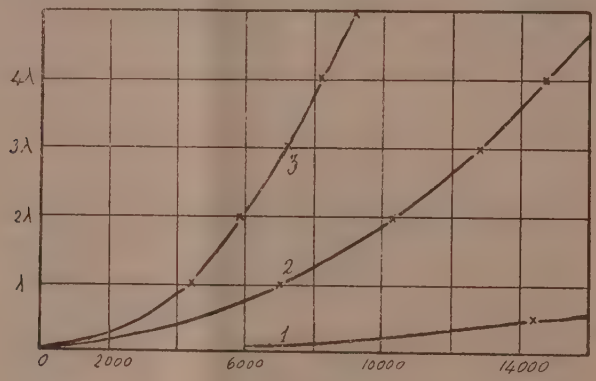


Fig. 3.

cente preparazione, nel quale, come notò il prof. Majorana non c'è mai assenza di cloro, non è da escludersi che ci sia una formazione di acido cloridrico che produce l'intorbidamento e la grande attività del liquido. Ammessa questa ipotesi era naturale il pensare che l'aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico nel ferro Bravais dovesse accrescere la sua birifrangenza. Sia o no giusta l'ipotesi precedente, certo è che aggiungendo a goccia a goccia dell'acido cloridrico ad un cm^3. di ferro Bravais recente, questo va intorbidandosi a causa di una parziale precipitazione e va acquistando le stesse tinte che acquista per azione della luce. Sospendendo a tempo opportuno l'aggiunta di acido cloridrico si ottiene un liquido a birifrangenza positiva enorme e alquanto dicroico. Qualche volta ho ottenuto dei campioni anche più attivi del ferro Bravais di vecchia data, quantunque fossi stato costretto a diluire il liquido in acqua distillata, causa il forte intorbidamento da esso subìto. Se l'acido cloridrico è in eccesso il liquido non presenta più alcuna attività. I granuli in sospensione, in quest'ultimo caso, raggiungono tale grandezza che in poche ore si depositano lasciando nella parte superficiale il liquido intermicellare perfettamente limpido.

Ache altri acidi convenientemente diluiti, come p. es. gli acidi solforico, nitrico ecc., alterano l'attività del ferro Bravais.

Dirò infine che oltre il cloruro ferrico, come trovarono Cotton e Mouton, anche altri sali alterano la birifrangenza del ferro Bravais recente in modo apprezzabile. Trattandolo per esempio con una soluzione di cloruro di sodio, fino ad ottenere una parziale precipitazione, il liquido si mostra più attivo.

Avendo circa un mese fa trattata una soluzione di cloruro ferrico con ammoniaca, il liquido risultante si mostrò sempre completamente inattivo. Esponendo al sole parte di esso rinchiuso in una fialetta di vetro, dopo pochi giorni diventò torbido e presentò una birifrangenza positiva di circa una lunghezza d'onda nel rosso per un campo di 16,500 gauss. Il liquido primitivo acquistò birifrangenza dello stesso segno dopo opportuno trattamento con acido cloridrico.

Riassumendo, il ferro Bravais ora in commercio può rendersi enormemente birifrangente sia esponendolo alle radiazioni solari per un tempo sufficiente, sia aggiungendovi una opportuna quantità di acido cloridrico. Per azione prolungata delle radiazioni solari inoltre, la birifrangenza da positiva può cambiarsi in negativa come risulta dalla fig. 2.

Chimica. — *Ricerche nel gruppo della colesterina. Sulla isocolesterina* (1). Nota VIII di A. Moreschi, presentata dal Socio A. Menozzi.

Le numerose ricerche che si sono compiute nel gruppo della colesterina permettono di raccogliere sotto il nome di *Sterine* sostanze diverse che devono avere una grande affinità di costituzione; tali la *colesterina* (2) comune, nota dalla fine del 18° secolo e trovata nei calcoli biliari, identificata con quella contenuta nei diversi organi animali (3), nel latte (4), nell'uovo della gallina (5), ecc.; la *bombicesterina* (6); la *spongosterina* (7); e probabilmente

(1) Ricerche eseguite nel laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Per la letteratura v. A. Windaus, *Untersuchungen über Cholesterin, besond. Abdr.*, in Archiv der Pharmazie, 1908.

(3) Hammarsten: Lehrb. d. physiol, chem., VI, Aufl.; Beneke, Jahresb. über d. Fortschr. d. chem., 1880, 1090; Chevalier, Zeitschr. für physiol. chem., 10, 97; Flint, Maly's Jahresb. 28, 341; Pflüger's Archivs, 73, 595; König, Chemie der Mensch. Nahr. und genussm. IV, aufl.; Neumeister, Lehrb. d. physiol. chem. Jahresb. über d. Fortschr. d. chem. 1867, 811; Id., 1847, 1848, 857; Id., 1850, 550; Miescher, Ber. d. deutsche chem. Gesell. 7, 376; Dorée, Biochem. Journ. 4, 72; Maly's Jahresb., 23, 45.

(4) A. Menozzi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, 1903.

(5) A. Menozzi, Id. 1908.

(6) A. Menozzi e A. Moreschi, Id. 1908.

(7) Henze, Zeitschr. für physiol, chem. 41, 109.

altri termini, come appare dalle osservazioni fatte da Dorée sulla *Cliona celata* (1), sulla *Blatta orientalis* (2), sulla *Asterias rubens* (3), da Tichomiroff sulle *uova di farfalle* (4), sulla *cera delle api* (5), da A. Welsch sulla *melolontha vulgaris* (6).

Sotto la stessa indicazione si devono raccogliere sostanze molto affini, identificate nei più svariati prodotti vegetali e comunemente dette fitosterine; tali le fitosterine ricavate dai grassi di cotone, di arachide, di sesamo, di ravizzone, di lino, di papavero, di ricino, di vinaccioli, ecc.; la *sitosterina* (7) (8), quella che sembra essere la più diffusa nel regno vegetale e che si identifica con la sterina contenuta nell'olio della *noce comune* (9); la *Stigmasterina* (10); la *Brassicasterina* (11); la *Ergosterina* (12), (13); la *Fungisterina* (14).

Tutte le sostanze che appartengono ai gruppi su ricordati sono caratterizzate da un ossidrile alcoolico, da una o più doppie legature suscettibili di idrogenazione e di addizionare alogeni; sono tutte attive sul piano della luce polarizzata, levogire; dànno reazioni cromatiche.

Dal grasso della lana e dalle feci degli animali furono separati alcuni termini non ancora bene identificati, che però si distinguono da quelli già ricordati per alcuni fatti caratteristici: non sommano idrogeno, deviano a destra il piano della luce polarizzata, o sono inattivi, non dànno reazioni cromatiche; potrebbero costituire il gruppo delle *idrosterine*; tali sono la *isocolesterina* (15); la *coprosterina* (16); la *ippocoprosterina* (17).

(1) Dorée, loc. cit.

(2) Dorée, loc. cit.

(3) Dorée, loc. cit.

(4) Tichomiroff, Zeitschr. für physiol. chem. 9, 525.

(5) Tichomiroff, Id.

(6) A. Welsch, *Ueber das vorkommen und die verbreitung der Sterine*, in Tier- und Pflanzenreich. Offenbach a/m. 1909.

(7) Burian, Monatshefte für chem. 18, 572.

(8) Ritter, Zeitschr. für physiol. chem. 34, 461.

(9) A. Menozzi e A. Moreschi, Atti R. Acc. dei Lincei. 1910.

(10) Windaus und Haut, Berl. Berichte, 39, 4378.

(11) A. Welsch, loc. cit.

(12) Ottolenghi, Atti R. Acc. dei Lincei, 1905.

(13) Tanret, Chem. Centralbl. 1908, II, 1933.

(14) Tanret, Id.

(15) Schulze, Berl. Berichte, V, S. 1075; VI, 251; XII, 249; L. Darmstaedter und J. Lifschütz, Berl. Berichte, XXXI, 97.

(16) Bondzynski und Humnicki, Zeitschr. für physiol. chem. 22, 396; E. Dorée und J. A. Gardner, Chem. Centrbl. 1908, II, 1278, 1500.

(17) E. Dorée und J. A. Gardner, Chem. Centrbl. 1908, II, 1277.

Nella presente Nota è preso in considerazione uno di questi termini, la

Isocolesterina.

Il grasso della lana venne estratto ripetutamente con alcool bollente, indi sottoposto a saponificazione nel modo solito; il materiale non saponificabile secco, si è mantenuto alcune ore a fusione con eccesso di anidride benzoica, si è estratto ancora con alcool bollente, poi disciolto in etere e da questo precipitato con alcool. Si hanno come prodotti principali l'etere benzoico della colesterina comune e quello della isocolesterina. La separazione è alquanto laboriosa, e però si giunge bene allo scopo, se si ricristallizza il prodotto da miscele di benzolo ed etere etilico: si depongono da tale solvente delle tavole abbastanza bene sviluppate di benzoato di colesterina e piccoli aghi dell'altro benzoato. Il benzoato della colesterina comune, alla analisi ha dato:

$$C\,\% = 83{,}45 \qquad H\,\% = 9{,}96\,\%;$$

fonde a 149°C, devia a sinistra il piano della luce polarizzata:

gr. 11,40 % cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 15°C.

$\alpha = -1°{,}74$, da cui

$$[\alpha]_D^{15°C} = -15°{,}1$$

deviazione che corrisponde bene a quella del noto benzoato della colesterina.

L'altro prodotto di eterificazione fonde a temperatura più alta, e si giunge a separarlo puro, in piccoli aghi, fondenti a 199°C. All'analisi dànno:

	C %	H %
I.	83,01	10,44
II.	83,25	10,21.

Devia a destra il piano della luce polarizzata:

gr. 10,99 % cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 16°C.

$\alpha = +8°$, da cui

$$[\alpha]_D^{16°C} = +73°{,}33.$$

La potassa alcoolica scinde il prodotto e libera l'*isocolesterina*; questa cristallizza da miscele di acetone ed etere in aghi allungati, sottilissimi, fondenti a 140-141°C.

Gr. 1,106 del benzoato hanno richiesto nella saponificazione gr. 0,134 di potassa: per la formula $C_{26}H_{45}O.OC.H_5C_6$ si calcolano gr. 0,129; si ricuperano gr. 0,885 di isocolesterina, mentre per $C_{26}H_{45}OH$ si dovrebbero avere gr. 0,867.

Gr. 0,850 di prodotto, asciugato all'aria, si scaldano a 80-90° in corrente di aria secca e lenta per alcune ore: si ripesano gr. 0,8472; il prodotto evidentemente è anidro. L'analisi ha dato:

	C%	H%
I.	83,52	11,90
II.	83,73	11,77.

La determinazione del peso molecolare in naftalina ha dato i seguenti valori:

Concentr. %	Abbass.	P. M.
0,359	0,065	372
0,7118	0,130	378
1,0880	0,200	375

valori che si accordano bene col peso molecolare calcolato per $C_{26}H_{45}OH = 374$; per $C_{27}H_{47}OH = 386$.

La sostanza devia a destra il piano della luce polarizzata:

gr. 6,40 % cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 17° C.

$\alpha = +3°,79$, da cui

$$[\alpha]_D^{17°C} = +59°,1.$$

Prova dell'idrogenazione. — Una porzione della isocolesterina, p. di f. = 141° C, viene sottoposta all'azione dell'idrogeno in soluzione eterea ed in presenza di nero platino; dopo 12 ore si separa il prodotto che fonde a 141° C; conserva gli stessi caratteri di solubilità e la stessa attività ottica:

gr. 7,52 % cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 15° C.

$\alpha = +4°,45$

$$[\alpha]_D^{15°C} = +59°,17.$$

Il prodotto non ha subìta alcuna modificazione per l'azione dell'idrogeno; fu contemporaneamente preparata dalla colesterina comune, nelle stesse condizioni, la corrispondente idrocolesterina.

Formiato della isocolesterina. — Si scalda la sostanza p. di f. — 140° C a b. m. con acido formico in eccesso, si riprende alcune volte il residuo, indi, scacciato l'eccesso di acido, si cristallizza da alcool assoluto prima, da acetone ed etere poi. Il prodotto fonde tra 108° e 110°C. Osservato al polarimetro ha dato:

gr. 3,40 % cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura 17° C.

$$\alpha = + 1°,58$$

$$[\alpha]_D^{17°C} = + 46°,47.$$

Comportamento della isocolesterina con bromo. — Non vi sono ancora, nella letteratura, osservazioni sufficienti per definire quale sia il comportamento della isocolesterina con bromo; una porzione sciolta nella più piccola quantità possibile di etere fu trattata con una soluzione di bromo in acido acetico, portando un eccesso di bromo a contatto della sostanza; si sono avute due porzioni, una facilmente cristallizzabile, fondente a 140-141°C, non alogenata, una facilmente fusibile, alogenata, resistente all'azione della potassa alcoolica, con la quale rivela una reazione cromatica caratteristica: vi si discioglie impartendo al liquido una colorazione giallo-arancio, che alla ebullizione si trasforma in un bel colore verde; per raffreddamento ritorna la colorazione primitiva; portata ancora all'ebullizione, ricompare il color verde; la bibromocolestèrina nelle stesse condizioni, non dà tale reazione.

L'isocolesterina ricavata nel modo sopra descritto e quella ricuperata dalla prova dell'idrogenazione furono eterificate ancora con anidride benzoica; si è preparato lo stesso benzoato, fondente a 199°, con la rotazione specifica data per questo estere.

L'esame delle proprietà dell'isocolesterina induce a classificarla nel gruppo delle *idrosterine*; ricerche più estese, specie nei riguardi del suo comportamento con bromo, e dei rapporti di affinità che esistono fra questo prodotto e i termini che furono separati dalle feci, diranno se realmente si possono considerare in un gruppo a sè questi termini che hanno comuni alcune funzioni e che forse sono in stretta relazione, per le modificazioni che subiscono nell'organismo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R . CH : CH . CH : CH . CO . R.

Nota di R. Ciusa e A. Bernardi (1), presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella prima Nota sullo stesso argomento, uno di noi (Ciusa) ha messo in evidenza come il cinnamilidenacetone (I) reagisce col cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato di sodio, formando esclusivamente l'ossima normale, mentre il cinnamilidenacetofenone (II) fornisce nelle stesse condizioni d'esperienza, assieme all'ossima normale, l'idrossilaminossima corrispondente (2).

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$ (I) $\qquad$ $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$ (II)

Allo scopo di chiarire la ragione del differente contegno di questi due chetoni, abbiamo studiato comparativamente l'azione dell'idrossilamina sul benzilidenacetone (III) e benzilidenacetofenone (IV), che differiscono dai primi due chetoni per contenere un gruppo —CH:CH— di meno.

$C_6H_5CH:CH.COCH_3$ (III) $\qquad$ $C_6H_5CH:CH.COC_6H_5$ (IV)

Inoltre, sempre allo stesso scopo, abbiamo fatto agire l'idrossilamina sul cinnamilidenbenzalacetone (V), sull'acido benzilidenpiruvico (VI), sull'acido cinnamilidenpiruvico (VII) e sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico (VIII).

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$ (V) $\qquad$ $C_6H_5CH:CH.CO.COOH$ (VI)

$C_6H_5CH:CH.CH:CH.COCOOH$ (VII) $\qquad$ $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.COOC_2H_5$ (VIII)

Il risultato delle esperienze è questo: Il benzalacetone (III) fornisce l'ossima fondente a 117° già nota (3).

L'acido benzilidenpiruvico (VI) fornisce un'ossima fondente a 168°, dall'acido cinnamilidenpiruvico (VII) a seconda che si fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico; in presenza o no di acetato sodico, si ottengono prodotti differenti, ma sempre si ottengono sostanze di natura ossimica. Se si

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 455.

(3) Zelinsky Berichte *20*, 923.

fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico si ottiene il sale sodico dell'ossima $C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(:NOH)CO\,ONa$, più il nitrile dell'acido cinnamilidenacetico, formatosi per eliminazione di acido carbonico dall'ossima

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CO\,OH = H_2O + CO_2 + C_6H_5CH:CH.CH:CH.CN$$

Se invece si fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico in presenza di acetato sodico si ottiene una sostanza fondente a 216-218° che risponde alla formula $C_{28}H_{26}O_9N_2$, formatasi assai probabilmente per condensazione di due molecole di acido, che contemporaneamente nelle condizioni di esperienza si è eterificato, assieme a due molecole di idrossilamina. Il composto ha carattere di ossima.

Il benzilidenacetofenone (IV) fornisce le due idrossilaminossime isomere, già ottenuti diversamente da Claus [1]:

$$C_{15}H_{12}O + 2NH_2OH = C_{15}H_{16}O_2N_2 + H_2O$$

Il cinnamilidenbenzalacetone (V) fornisce un idrossilaminossima fondente a 165°

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5 + 2NH_2OH = C_{19}H_{20}O_2N_2 + H_2O$$

ed infine l'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico (VIII) fornisce una idrossilaminossima della formula $C_{26}H_{34}O_9N_4$, fondente a 213° e formatasi per condensazione di due molecole di etere etilico con 4 mol. di idrossilamina [2] secondo l'equazione:

$$C_{14}H_{14}O_3 + C_{12}H_{10}O_3 + 4NH_2OH = C_{26}H_{34}O_9N_4 + H_2O\,C_2H_5\,OH$$

Il contegno del benzalacetofenone si mostra particolarmente interessante: il cinnamilidenacetofenone

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}:O$$
$$\quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5\ 6$$

contiene un sistema di tre doppi legami coniugati, ciò che induce a chiedersi se l'addizione dell'idrossilamina (per formare l'idrossilamina) avvenga al sistema dei primi due doppî legami che non contengono ossigeno, od al sistema dei due doppî legami $—CH:CH.\dot{C}:O$, oppure al sistema di tre doppî legami, nel qual caso l'addizione avverrebbe in posizione 1,6.

[1] Journal f. p. Ch. *54*, 405.

[2] La parte sperimentale sarà dettagliatamente pubblicata altrove. Per ciò che si riferisce alla costituzione di queste sostanze, son già in corso delle osperienze.

Per il benzilidenacetofenone invece, la questione è ridotta alla massima semplicità. In esso si ha il sistema dei due doppî legami coniugati

$$C_6H_5CH:CH.C:O$$
$$\quad\quad\quad

Si capisce ora da quali condizioni dipenda la proprietà di un chetone non saturo di fornire o no (nelle condizioni in cui noi abbiamo sempre operato) l'idrossilaminossima.

Se la velocità con cui l'idrossilamina si addiziona al carbonile è molto grande (rispetto alla velocità con cui si addiziona al sistema dei due doppî legami) si formerà l'ossima normale, che non è più capace di addizionare idrossilamina; se invece questa velocità è piccola, od è comparabile colla velocità con cui l'idrossilamina si addiziona al sistema dei due doppî legami, si potrà formare, secondo lo schema su esposto, l'idrossilamina assieme all'ossima normale, ed il rapporto fra quantità di ossima e di idrossilamina dipenderà dal rapporto fra le differenti velocità di addizione dell'idrossilamina al carbonile ed al sistema dei due doppî legami.

La velocità con cui si addiziona l'idrossilamina al carbonile (formazione di ossima) è stata già studiata da A. W. Stewart (1) e principalmente da P. Petrenko Kritschennko (2). Dalle misure di quest'ultimo autore, si vede che la quantità di ossima che si forma in un'ora in soluzione acquoso-alcoolica da un chetone $CH_3.CO.R$ diminuisce gradualmente a misura che R diventa rispettivamente (CH_3), (C_2H_5)... (C_nH_{2n+1}); le catene spezzate producono una diminuzione maggiore delle catene normali a egual numero di atomi di carbonio. Il fenile paragonato al metile riduce la percentuale di ossima formatasi a circa un nono.

$CH_3CO\,CH_5$: ossima formatasi dopo un'ora *82* %;
$CH_3CO\,C_6H_5$: ossima formatasi dopo un'ora *9,20* %.

Si capisce quindi come avvenga che, risultando dall'esperienza che i chetoni (I) e (II) non dànno idrossilaminossima, sieno invece capaci di addizionare idrossilamina i chetoni (III) e (IV) che contengono al posto del metile il fenile, il quale avrà

(I) $C_6H_5CH:CH.CO.CH_3$ (III) $C_6H_5CH:CH.CO.C_6H_5$
(II) $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$ (IV) $C_6H_5OH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$

per effetto di diminuire la velocità di formazione dell'ossima normale. Assai facilmente il residuo stirilico $—CH:CH.C_6H_5$ produrrà un effetto presso a poco dello stesso ordine di quello del fenile e quindi si intende senza altro perchè il dibenzalacetone (V) e disalicilidenacetone (VI) (3) ed il benzalcinnamilidenacetone (VII).

(1) Chemischer C. B. 1905, I, 1219.
(2) Berichte *39*, 1452.
(3) Vedi i lavori di G. Minunni, *27*, 2ª, 263; *39*, 2ª, 387, 404. Questi Rendiconti, *14*, 2ª, 420.

(V) $C_6H_5CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$ (VI) $OHC_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4OH$
(VII) $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$

forniscano ciascuno l'idrossilaminossima corrispondente.

P. Petrenko Kritschenko (loc. cit.) non ha fatto determinazioni di velocità con acidi chetonici liberi, ma bensì coi loro eteri. Il carbossietile sostituito al metile diminuisce sensibilmente la velocità di formazione dell'ossima.

$CH_3CO\,CH_3$ ossima formatasi dopo un'ora 82%;
$CH_3CO\,COO\,C_2H_5$ ossima formatasi dopo un'ora 64,5%.

Questa diminuzione evidentemente deve essere sufficiente a permettere l'addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppî legami coniugati perchè, come abbiamo detto più sopra, dall'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico, si ottiene una sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$, che contiene almeno tre molecole di idrossilamina addizionata.

Rimane la questione a risolvere se il carbossile abbia o no lo stesso effetto del fenile: dai due acidi cinnamiliden-, e benzilidenpiruvico non siamo riusciti comunque si variino le condizioni di esperienza ad ottenere un'idrossilaminossima (1). È noto che il carbossile ha qualche volta, in confronto al carbossietile un'azione ritardante: per es. l'addizione del bromo agli acidi malonici del tipo

$$R.CH:C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

non ha luogo, mentre avviene immediatamente dopo l'eterificazione (2).

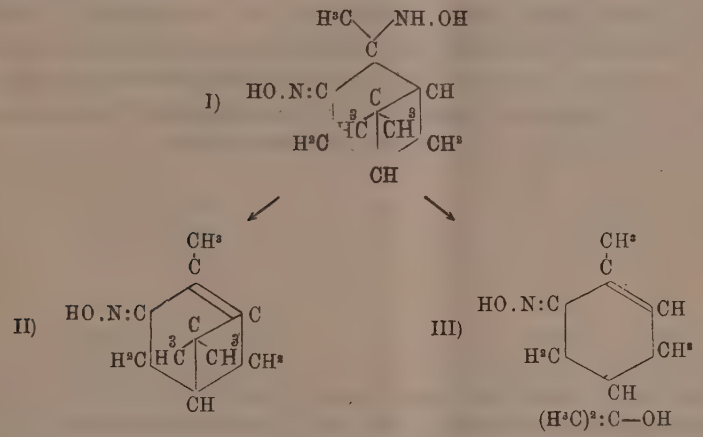
Ad ogni modo qui certamente entra in giuoco il secondo fattore della formazione dell'idrossilaminossima: l'influenza sulla velocità di addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppî legami esercitata dai diversi radicali. Su questa velocità non si ha alcuna conoscenza, e tanto meno si sa da quali fattori dipenda.

(1) Colla massima facilità, e come si può prevedere dai lavori di Posner, in presenza di idrossilamina libera anche questi acidi chetonici non saturi addizioneranno idrossilamina. Noi non abbiamo studiato questo caso perchè le condizioni di esperienza relative sono evidentemente troppo differenti da quelle nelle quali noi ci siamo sempre posti.

(2) Liebermann, Berichte *28*, 143.

Chimica. — *Sul meccanismo d'apertura dell'anello piceanico nei derivati del pinene* (1). Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio Paternò.

L'orto-idrossilamminossima dell'α-pinene (formola I) da me descritta in una recente Nota (2) può eliminare il gruppo ossamminico con risultati diversi, a seconda ch'essa si tratti con gli alcali o con gli acidi, giungendosi rispettivamente al nitroso-pinene (formola II) o all'ossi-idrocarvossima (formola (III).

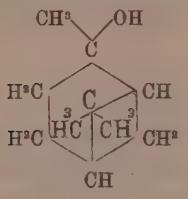


La prima di tali reazioni trova riscontro tra le nitrolammine, composti ottenuti da Wallach, trattando i nitrosocloruri con ammoniaca o ammine e i quali, in molti casi (3), per azione di un eccesso di base, si decompongono come indica lo schema:

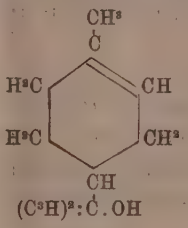
È, invece, notevole la reazione tra l'idrossilamminossima e gli acidi, reazione che avviene con mezzi blandissimi (acido acetico od ossalico in soluzioni assai diluite) e con rendimento teorico. Essa ricorda il passaggio dall'idrato di pinene all'α-terpineolo; tuttavia, aggiungo subito, che a me non sembra si possa interpretare il meccanismo della reazione come Wallach vuole per quel caso.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.
(2) Gazz. chim. ital. XL (1910).
(3) Ann. *268*, 219 e *270*, 186.

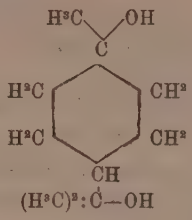
L'A. ha trovato (¹) che la trasformazione dell'idrato di pinene in cis-terpina non avviene direttamente mediante una semplice addizione d'acqua all'anello tetrametilenico, sibbene a traverso l'α-terpineolo:



idrato di pinene

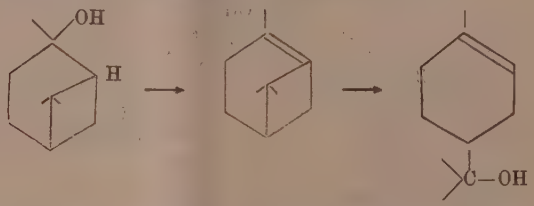


α-terpineolo

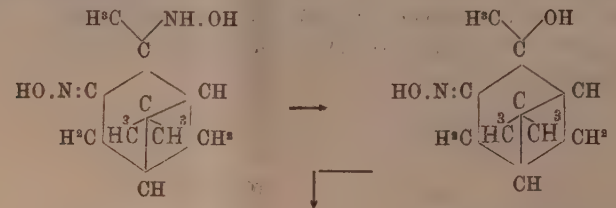


cis-terpina

Egli spiega questo fatto, ammettendo che, *in prima fase*, l'idrato di pinene elimini acqua fra l'ossidrile e l'idrogeno del carbonio terziario vicino; allora il carbonio quaternario, così generato, indebolirebbe tanto l'anello tetrametilenico da renderne possibile, *in una seconda fase*, l'apertura con una addizione d'acqua. Ciò è mostrato dai seguenti schemi:

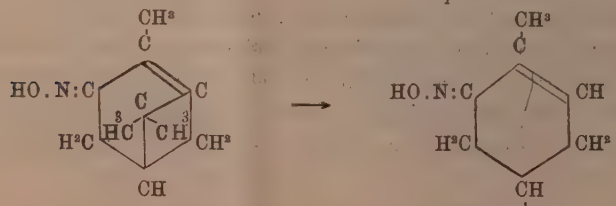


Ora, ecco a quali conclusioni si arriva, applicando questo meccanismo alla trasformazione, mediante gli acidi, dell'idrossilamminossima del pinene in ossi-idrocarvossima:



idrossilamminossima

ossi-pinocanfonossima



nitrosopinene

ossidiidrocarvossima

(¹) Ann. *360*, 85-86.

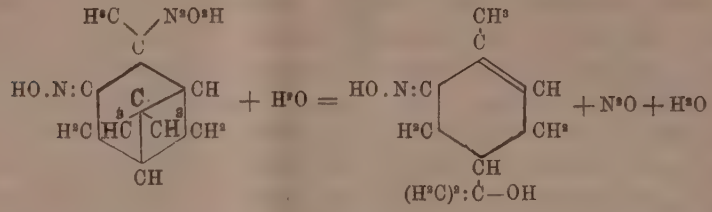
Uno dei composti intermedî, cioè, sarebbe il nitrosopinene. Questo composto, invece, non apparisce nella reazione descritta, come, d'altra parte, non si forma ossi-diidrocarvossima accanto al nitrosopinene nella reazione dell'idrossilamminossima con gli alcali. Il comportamento del nitrosopinene di fronte agli acidi è stato largamente studiato: v. Baeyer (1) ha osservato la sua trasformabilità in carvacrolo, mediante l'acido cloridrico diluito; O. Wallach (2) ha ottenuto da esso il chetone corrispondente (carvopinone), eliminando il gruppo ossimico con acido ossalico e inoltre, il carvone, facendo agire l'acido cloridrico nella sua soluzione acetica. Io stesso ho ripetuta sul nitrosopinene l'azione degli acidi, nelle medesime condizioni impiegate per l'idrossilamminossima del pinene. Ma in tutti questi casi, come pure nel processo di preparazione (3) del nitrosopinene dal nitrosocloruro corrispondente, non si è verificata *mai* la presenza di ossi-diidrocarvossima, nè di carvossima (la quale facilmente deriva dalla prima). Si può dire, che il nitroso-pinene rimanga piuttosto stabile di fronte ai mezzi blandi e si demolisce di fronte ai mezzi energici. Come si è visto, invece, l'idrossilamminossima del pinene si trasforma facilmente conservando intatto il gruppo ossimico: è quindi da dubitare che in essa l'apertura dell'anello tetrametilenico si faccia nel modo immaginato da Wallach, cioè, in questo caso, a traverso la formazione di nitroso-pinene.

Allo scopo di chiarire i fatti riferiti, mi sono proposto di eliminare il gruppo ossamminico dell'idrossilamminossima del pinene nelle condizioni più blande possibili, per isolare i prodotti che si formano nelle varie fasi della trasformazione del composto stesso, sino all'apparire dell'ossidi-idrocarvossima. Tutto ciò poteva riuscire più agevole partendo, invece che dall'idrossilamminossima (la quale, d'altra parte, di fronte a certi agenti reagisce con troppa lentezza), dall'isonitrammina corrispondente. È noto, difatti, che le isonitrammine, in molti casi, perdono il gruppo azotato anche spontaneamente o per azione dell'acido acetico diluito e persino (4) dell'acido carbonico; e inoltre che, se per alcune isonitrammine, come specialmente fra le alifatiche e le aromatiche, la decomposizione è complicata, per altre decorre tutta in un senso, cioè il gruppo isonitramminico viene sostituito semplicemente dall'ossidrile.

Ora per azione dell'acido nitroso sulla idrossilamminossima del pinene, come ho mostrato in una Nota precedente (5), solo il gruppo ossamminico viene da prima attaccato e si ha, così, l'isonitrammina. Questa è una sostanza ben cristallizzata e relativamente stabile e che a secco si decompone alla

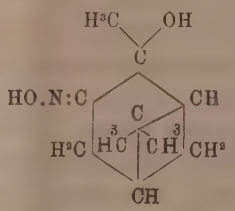
(1) B. *28*, 646.
(2) Ann. *346*, 231.
(3) Ann. *268*, 198.
(4) Mahla, B. *36*, 484-90.
(5) R. A. L. Vol. XIX (1910).

temperatura di 127°. Tuttavia in altre condizioni, come io speravo, la decomposizione è relativamente facile; così in seno all'acqua già per riscaldamento su b. m. dà nettamente ossi-diidrocarvossima e ossidulo d'azoto:



La medesima reazione si ha lentamente a freddo e rapidamente verso i 100°, per azione di poco acido acetico diluito. Come si vede, fin qui l'isonitrammina non dà nulla di diverso dall'originaria idrossilamminossima.

Ma a risultati più interessanti, però, si perviene impiegando, come agenti della decomposizione, gli alcali. Le soluzioni acquose dei sali di sodio o di potassio dell'isonitramminossima, lasciate a temperatura ordinaria, sviluppano ossidulo d'azoto e forniscono, insieme con nitroso-pinene un prodotto nuovo, un'ossima alcool isomero con l'ossi-diidrocarvossima, cioè l'o-ossipinocanfonossima (ossima del pineneidrato):



Questo composto spiega molti fatti. Esso rimane inalterato di fronte agli alcali: quindi, *il nitroso-pinene che si ritrova al suo fianco, non si forma da esso*. Se ne deduce, che in presenza d'alcali la decomposizione dell'isonitramminossima prende due vie:

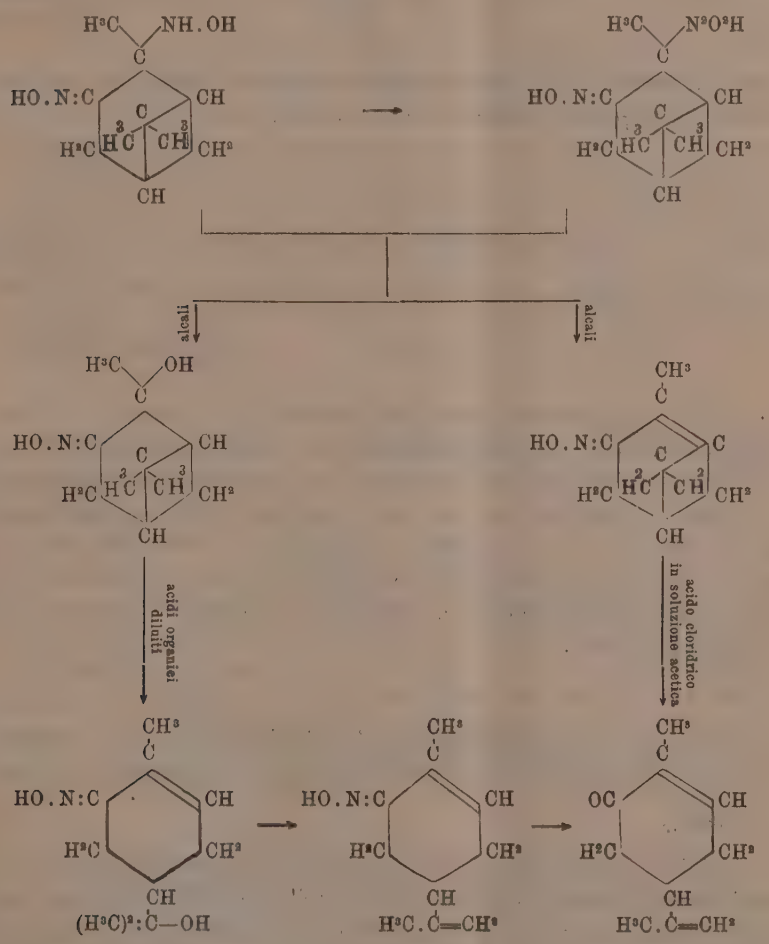
o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato di acido iponitroso, con formazione di un doppio legame, allo stesso modo come l'acido cloridrico dai nitroso-cloruri, e allora si arriva al nitroso-pinene;

o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato d'acido iponitroso per idrolisi e allora si perviene all'o-ossi-pinocanfonossima.

Dei due prodotti solidi immediati della decomposizione provocata dagli alcali, l'uno, il *nitroso-pinene non è trasformabile ulteriormente*; l'altro, *l'ossima del pinene idrato*, all'opposto, per azione degli acidi acetico od ossalico diluiti *si cambia quantitativamente nell'isomero ossi-diidrocarvossima.*

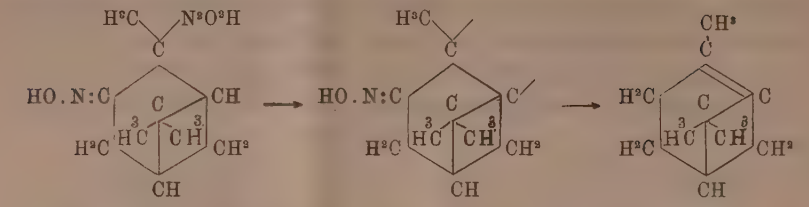
L'ossima del pinene idrato sarà quindi anche da ritenere, quale prodottto immediato dell'azione degli acidi diluiti sull'idrossilamminossima del pinene

e sull' isonitrammina relativa — prodotto immediato che però non si riesce a isolare, causa la sua grande instabilità nei mezzi acidi. Allora, mettendo in relazione i risultati ottenuti per mezzo degli alcali con quelli ottenuti per mezzo degli acidi, le trasformazioni dell' idrossilamminossima del pinene e rispettivamente dell' isonitramminossima si potranno rappresentare come segue:

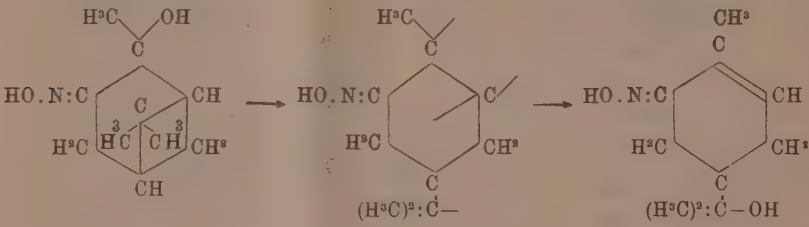


Ora, venendo al meccanismo delle reazioni descritte, i risultati differenti cui si giunge dall' isonitramminossima, sotto l' influenza degli alcali, e dall'ossipinocanfonossima sotto quella degli acidi, sono, a mio credere, da ascrivere a perturbamenti di vastità differente subìti dalla molecola del pinene, per il distaccarsi degli elementi dell'acido iponitroso in un caso, o dell'acqua nell'altra. Mentre, cioè, la prima di tali reazioni decorrerebbe

semplicemente come indica lo schema:



la seconda, invece, provocherebbe *simultaneamente* la rottura del ponte rendendo, così, facile una consecutiva addizione d'acqua:



Questa interpretazione della trasformazione da me osservata dell'ossipinocanfonossima in ossi-diidrocarvssima, non contradice ai fatti raccolti dal Wallach sopra l'apertura dell'anello piceanico (nei derivati del pinene) e dell'anello trimetilenico (nei derivati del sabinene) (1); nello stesso tempo, nel mio caso, esclude dai termini di passaggio il nitroso-pinene, composto stabile di fronte agli agenti della trasformazione, e la cui presenza si sarebbe, invece, dovuta ammettere, accettando la spiegazione di quell'A. che sopra ho rammentata.

Chimica. — *Riconoscimento dell'acido arsenico in presenza di acido fosforico* (2). Nota di G. Maderna, presentata dal Socio R. Nasini.

Quando si voglia riconoscere l'acido arsenico in presenza di acido fosforico si ricorre in generale alla precipitazione con acido solfridico, perchè, come è noto, ambedue gli acidi dànno col molibdato ammonico in soluzione nitrica la stessa reazione, quantunque in condizioni un po' diverse non sufficienti tuttavia per poter permettere una separazione qualitativa.

Volendo riconoscere l'acido arsenico in presenza di acido fosforico, col reattivo comunemente impiegato per il riconoscimento dell'acido fosforico si

(1) Ann. *360*, 98.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto Tec. Superiore di Milano.

può operare come segue: alla soluzione debolmente acida per acido acetico, dei sali alcalini dei due acidi, ridotta a piccolo volume, si aggiungono 10-15 cm.^{3} di una soluzione concentrata di nitrato ammonico e, ad ebollizione incipiente, un grammo circa di molibdato ammonico solido; quando questo si è sciolto, si fa bollire la soluzione un minuto e mezzo circa; la formazione di un precipitato bianco di arseno-molibdato indica la presenza di acido arsenico.

La reazione è abbastanza sensibile; essa permette di poter riconoscere facilmente gr. 0,002 di AsO_4H_3 anche in presenza di forti quantità di acido fosforico. I sali di calcio, stronzio e magnesio, non impediscono l'effettuarsi della reazione, ma la rendono però un po' meno sensibile.

Quando la soluzione che si assaggia contiene discrete quantità di acido arsenico la formazione dell'arseno-molibdato si verifica subito, dopo qualche tempo invece di ebollizione quando l'acido arsenico si trova presente in piccola quantità.

Mi riservo di studiare le condizioni più opportune per una separazione quantitativa dei due acidi.

Chimica. — *Ricerche sulle leghe ternarie di rame, antimonio e bismuto.* Nota di N. Parravano e E. Viviani, presentata dal Socio E. Paternò.

Sistema ternario.

In una Nota precedente (1) abbiamo stabilito i diagrammi dei tre sistemi binarî Cu-Bi, Cu-Sb, Bi-Sb. Passiamo ora all'esame del ternario Cu-Bi-Sb (2), facendo uso della rappresentazione triangolare consueta: i vertici di un triangolo equilatero rappresentano i componenti puri; i tre lati i tre sistemi binarî; i punti interni, le composizioni di tutte le possibili miscele dei tre componenti. Le temperature son date da altezze ad esse proporzionali tagliate sulle perpendicolari al piano del triangolo.

(1) Questi Rend. XIX, 1910, 1° Sem. 385.

(2) Per l'analisi termica nei sistemi ternarî v. Carveth, J. Phys. Chem., *2*, 209 (1898); Charpy, *Contrib. à la connaissance des alliages*, Paris, 1901; Geer, J. Phys. Chem. *8*, 257 (1904); Boeke, Z. An. Ch., *50*, 355 (1906); Stoffel, Z. An. Ch., *53*, 162 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., *59*, 267 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., *60*, 507 (1907); Vegesack, Z., An. Ch., *54*, 367 (1907); Friedrich e Leroux, Metallurgie, *4*, 293 (1907); Tafel, Metallurgie, *5*, 343, 375, 413 (1908); Gontermann, Z. An. Ch., *59*, 373 (1908); Wüst, Metallurgie, *5*, 72 (1908); Goerens e Dobbelstein, Metallurgie, *5*, 561 (1908); Wüst, Metallurgie, *6*, 3 (1909); Andrew e Edwards, Proc. R. Soc. London A, *82*, 568 (1909); Goerens, Z. f. Elektrochemie, *15*, 617 (1909); Giolitti e Marantonio, Gazz. Chim. It., 40 (1), 51 (1910); Goerens e Ellinger, Metallurgie, *7*, 72 (1910); Vogel, Z. An. Ch., *67*, 1 (1910).

Incominciamo col ricordare che quando da un sistema binario si passa ad uno ternario, ad ogni linea di equilibrio monovariante e ad ogni punto invariante del primo vengono a corrispondere rispettivamente una superficie di separazione e una curva di equilibrio monovariante nel secondo. L'incontro di tre superficie di cristallizzazione primaria dà origine ad un punto di equilibrio invariante. Questo corrisponde ad un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è rappresentata dall'equazione:

$$\text{liquido} = \text{solido A} + \text{solido B} + \text{solido C},$$

se cioè in quel punto cristallizzano contemporaneamente le tre fasi che si separano primariamente sopra ciascuna delle tre superficie; non rappresenta invece un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è del tipo:

$$\text{liquido} + \text{solido A} = \text{solido B} + \text{solido C},$$

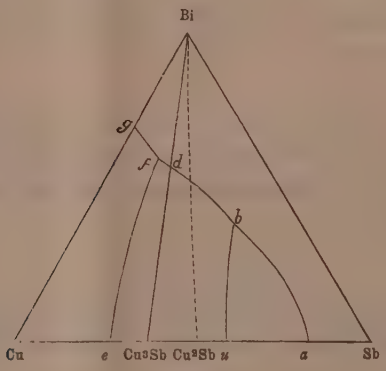


Fig. 7.

se cioè la lega ancora liquida reagisce con il solido separatosi per dar luogo alla formazione di una nuova sostanza solida, e nello stesso tempo cristallizza un altro solido.

Riportando perciò i tre sistemi binarî, che ci interessano, sui lati di un triangolo equilatero — spostando, per avere uno schema chiaro, la posizione degli eutettici binarî Cu_3 Sb-Bi, e Cu-Bi — e tenendo conto che le esperienze da noi eseguite, come vedremo in seguito, non ci hanno dimostrato l'esistenza nel sistema ternario di nessun nuovo costituente oltre quelli che compaiono nei sistemi binarî, noi possiamo a priori stabilire uno schema delle superficie di separazione primaria, delle curve limiti e dei punti invarianti nel sistema ternario (fig. 7).

Il massimo sulla curva di fusione nel sistema binario Cu-Sb, corrispondente al composto Cu_3 Sb che fonde senza scomporsi, possiede sulla superficie

di separazione primaria di Cu_3Sb nel sistema ternario una continuazione in forma di una cresta. La proiezione di questa cresta è la retta Cu_3Sb-Bi. Nei miscugli che stanno sopra questa retta la cristallizzazione si compie come in un sistema binario, ed essa perciò divide il nostro sistema ternario in due nuovi: Cu-Cu_3Sb-Bi, e Cu_3Sb-Sb-Bi.

Per poter passare allo studio di questi occorre ora conoscere il diagramma del nuovo sistema binario Cu_3Sb-Bi, dipendendo naturalmente anche dalla forma di esso il numero e la forma delle superficie, delle linee e dei punti critici in ciascuno dei due nuovi sistemi ternarî. Noi abbiamo fatto perciò una serie di esperienze per stabilire il diagramma di questo nuovo sistema binario. Le esperienze sono riportate nella seguente tabella.

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in percento in peso		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura del primo punto di arresto	Durata del primo arresto in secondi	Temperatura del secondo punto di arresto	Durata del secondo arresto in secondi	Temperatura del terzo punto di arresto	Durata del terzo arresto in minuti primi.
	Cu_3Sb	Bi							
1	98	2	657°	640°	40″	398°	110″	269°	0′,20″
2	90	10	648	640	200	390	70	269	2
3	80	20	—	640	240	392	50	269	3, 45
4	70	30	—	640	200	395	40	269	5
5	60	40	—	640	180	393	35	269	7
6	50	50	—	640	140	390	30	269	9
7	40	60	—	640	100	390	25	269	10, 30
8	30	70	—	640	80	390	20	269	12
9	20	80	—	640	40	390	—	269	14
10	10	90	—	640	—	—	—	269	15, 30
11	5	95	—	—	—	—	—	269	16

Con i dati di questa tabella si costruisce il diagramma della fig. 8.

Come si vede, Cu_3Sb e Bi sono miscibili solo parzialmente allo stato liquido e non formano nè composti nè soluzioni solide.

Le leghe la cui composizione sta fra A e B, quando vengono fuse dànno un liquido omogeneo. Durante il raffreddamento, quando la temperatura si abbassa fino a raggiungere la curva AB, incomincia a cristallizzare Cu_3Sb. Coll'abbassarsi ancora della temperatura, il Cu_3Sb continua a solidificare, mentre la composizione della lega varia lungo AB. Quando essa ha raggiunto la composizione corrispondente al punto B, si scinde in due strati liquidi; l'uno, B, ricco di Cu_3Sb, e l'altro, C, ricco di Bi. Dallo strato B continua ora a cristallizzare Cu_3Sb, mentre una parte di esso si trasforma nello strato C. Questa trasformazione continua fino a che il liquido B scompare, e tutta la lega rimane costituita esclusivamente di strato liquido di composizione C e cristalli Cu_3Sb. Durante questa trasformazione la tempe-

ratura resta costante e riprende a discendere solo quando tutto lo strato B è scomparso. La composizione del liquido C continua allora a variare lungo il ramo CD, lungo il quale si separa ancora un po' di Cu_3Sb, finchè in D solidifica l'eutettico.

Le leghe contenute fra B e C sono costituite da due strati liquidi. Quando, durante il raffreddamento, si raggiunge la temperatura di 640° corrispondente all'orizzontale BC, le composizioni dei due strati sono egualmente date dai due punti B e C. A questa temperatura si ripete la trasformazione indicata sopra: dallo strato B incomincia a separarsi Cu_3Sb, mentre una parte di esso assume la composizione dello strato C, e questo fino a

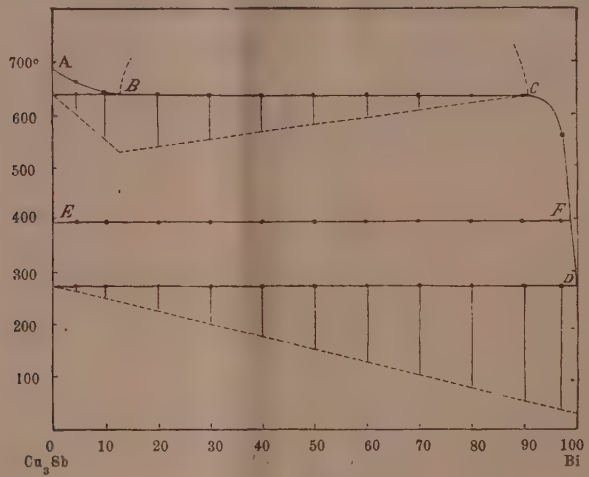


Fig. 9.

che tutto lo strato B è scomparso. Quando tutta la lega è costituita da liquido C e cristalli di Cu_3Sb, la temperatura torna di nuovo a diminuire.

Le leghe tra C e D sono sempre costituite da un liquido omogeneo dal quale cristallizza prima Cu_3Sb e poi, in D, l'eutettico.

La composizione dei due strati liquidi in equilibrio a 640° si deduce nel modo indicato dal Tammann [1] dai tempi di arresto della temperatura. Questi sono riportati nel nostro diagramma in forma di perpendicolari, la lunghezza delle quali è proporzionale ai tempi di fermata. Da essi si ricava per la composizione della lega ricca in Cu_3Sb, una concentrazione di circa l'87 % di Cu_3Sb, e per la lega ricca in Bi una concentrazione del 92 % di Bi.

La composizione dell'eutettico è tanto vicina al Bi puro che essa non si può stabilire con l'analisi termica.

[1] Z. f. An. Ch., *47*, 293 (1905).

La fermata a 390°-400° che si trova in tutte le leghe, e che nel diagramma è indicata con l'orizzontale EF corrisponde alla trasformazione di β-Cu_3Sb in α-Cu_3Sb. Essa si estende da Cu_3Sb puro fino all'incontro della CD. Le leghe che solidificano a temperature inferiori a 400° separano direttamente α-Cu_3Sb.

Data la differenza fra i pesi specifici di Cu_3Sb e di Bi, la formazione dei due strati coesistenti si compie rapidamente, e in ogni lega raffreddata si trova uno strato superiore ricco di Cu_3Sb e uno inferiore ricco di Bi.

La fig. 9 rappresenta la struttura di un lega al 50 % di Bi al limite fra i due strati.

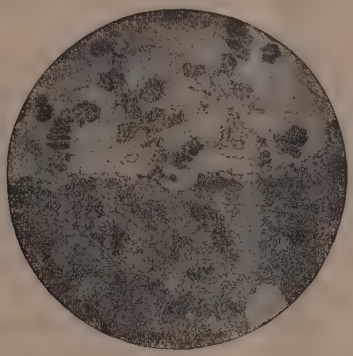


Fig. 9.

Come si vede, il sistema binario Cu_3Sb-Bi introduce nelle nostre considerazioni un elemento nuovo, e, in verità, anche inaspettato, la lacuna di miscibilità allo stato liquido: mentre il rame, il bismuto e l'antimonio si mescolano a due a due in tutti i rapporti allo stato liquido, il rame e l'antimonio formano un composto, Cu_3Sb, che si mescola solo limitatamente col bismuto. Naturalmente questa lacuna di miscibilità si estende in ciascuno dei due sistemi ternarî che si originano dal binario Cu_3Sb-Bi per aggiunta rispettivamente di Cu e di Sb; era perciò indispensabile per noi stabilire quale fosse l'estensione della lacuna in ciascuno dei sistemi ternarî, dipendendo da questa estensione l'esistenza o meno di punti critici (1), dei quali non avremmo dovuto prendere in considerazione la possibilità di esistenza in mancanza della lacuna di miscibilità.

Occorreva adunque stabilire i limiti di questa lacuna, e noi lo abbiamo fatto nella maniera che esporremo in seguito. Per ora vogliamo tornare alla discussione del diagramma della fig. 7, limitandoci a dire che la lacuna di miscibilità in ognuno dei due sistemi ternarî non interessa che una sola su-

(1) Bancroft, J. Phys. Chem. (1) 414, 647, 760 (1907).

perficie di separazione primaria, e non incontra nessuna curva limite. In queste condizioni essa non esercita nessuna influenza sulle nostre considerazioni, e perciò possiamo continuare ad esaminare il diagramma della fig. 7 facendo astrazione dalla lacuna di miscibilità.

Nel sistema Cu_3Sb-Sb-Bi, le sole fasi solide che si incontrano sono: cristalli misti di antimonio e bismuto, cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio, cristalli di Cu_2Sb. Nel sistema Cu_3Sb-Cu-Bi invece, le fasi solide sono: cristalli misti di Cu_3Sb e Cu, cristalli di rame, cristalli di bismuto. Ad ognuna di queste fasi corrisponde una superficie di separazione primaria; l'incontro di queste superficie a due a due dà origine, come si è detto, a curve limiti di equilibrio monovariante, l'incontro a tre a tre a punti invarianti.

Ciò premesso, consideriamo prima il sistema Cu_3Sb-Sb-Bi.

L'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione a (fig. 7) abbassa il punto di fusione di a, e dà origine alla curva limite ab. Similmente l'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione u abbassa la temperatura a cui si compie la reazione tra cristalli di Cu_3Sb e Sb e lega liquida u, e dà egualmente origine a un'altra curva di equilibrio monovariante ub.

Le due curve si incontrano nel punto b che corrisponde a un punto invariante, il quale però, per quel che si è detto, non è un minimo di temperatura. Da b, lungo la bd, si separano contemporaneamente cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio e cristalli misti di antimonio e bismuto, mentre la temperatura si abbassa fino a d, euttetico binario fra Cu_3Sb e Bi.

Allo stesso modo nel sistema Cu_3Sb-Cu-Bi da ognuno degli eutettici binari e, g, d si parte una curva limite: le tre curve si incontrano in f che è l'eutettico ternario del sistema.

Le curve di equilibrio ora indicate dividono il sistema Cu-Sb-Bi nei seguenti campi di stato:

Bi dba Sb, superficie di separazione dei cristalli misti di antimonio e bismuto:

uba, superficie di separazione di Cu_2Sb;

ubd Cu_3Sb, superficie di separazione di cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb;

dfe Cu_3Sb, superficie di separazione di cristalli misti di rame e Cu_3Sb;

Cu efg, superficie di separazione del rame;

Bi gd, superficie di separazione del bismuto.

Lungo ab cristallizzano assieme cristalli misti di antimonio e bismuto e Cu_2Sb; lungo bd cristalli misti di antimonio e bismuto e di antimonio e Cu_3Sb; lungo ub i cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb reagiscono con la massa liquida per dare origine a cristalli di Cu_2Sb; lungo ef cristallizzano cristalli misti di rame e Cu_3Sb; lungo gf si separano cristalli di rame e

di bismuto, e infine lungo df cristalli misti di rame e Cu_3Sb e cristalli di bismuto.

Nel punto b si compie la reazione:

cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb + liquido b = Cu_2Sb + cristalli misti di Bi e Sb;

nel punto f invece l'altra:

liquido f = cristalli misti di rame e Cu_3Sb + Cu + Bi.

Nella fig. 7 è supposto che il composto Cu_2Sb, il quale non ha punto di fusione netto nel sistema Cu_3Sb-Sb, continui ad essere instabile nel sistema ternario, in maniera che lungo la ub, durante l'intero percorso di essa, si compia sempre la reazione: cristalli misti + liquido = Cu_2Sb. Però, siccome l'aggiunta di Bi abbassa di molto la temperatura di fusione delle leghe di Cu e Sb, può supporsi come probabile che in un certo punto del sistema ternario il composto Cu_2Sb acquisti stabilità al punto di fusione (1). Allora la ub interseca la retta che congiunge Bi col punto corrispondente alla composizione Cu_2Sb nel sistema binario Cu-Sb. Noi vedremo però che per un esteso campo di concentrazioni le temperature di inizio di solidificazione del sistema Cu-Sb vengono abbassate solo di poco dall'aggiunta del Bi, e che solo in un campo molto ristretto di concentrazioni, in leghe a tenore molto elevato in Bi, si ha un abbassamento notevole della temperatura, tale da rendere possibile questa eventualità. La ristrettezza del campo di concentrazione in cui questo si verifica, rende però impossibile un esame sperimentale della questione, e noi perciò non ce ne occuperemo oltre.

Il diagramma fin qui discusso è, come si è detto, uno schema. Vedremo prossimamente quale è il diagramma reale, esaminando a parte i due sistemi, prima quello Cu_3Sb-Sb-Bi, e poi l'altro Cu_3Sb-Cu-Bi.

Cristallografia. — *Notizie riassuntive di uno studio cristallografico dell'Idocrasio del Vesuvio.* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

In una mia Memoria già presentata all'Accademia dei Lincei col titolo: *Contributo allo studio cristallografico dell'Idocrasio del Vesuvio*, e che si pubblicherà alla fine del corrente anno, ho ampiamente esposto i risultati dello studio di 75 cristalli d'idocrasio del Monte Somma, appartenenti alla Collezione Spada del Museo di Mineralogia della R. Università di Roma. Mi preme ora nella presente Nota di comunicare subito le conclusioni, a cui sono giunto.

(1) Vedi Mascarelli, Gazz. chim. ital., *39* (1) 251 (1909).

Le forme da me trovate sono in tutto 26. Esse si distinguono come segue:

Pinacoide: c {001};

2 prismi a sezione quadrata: a {100}, m {110};

4 prismi a sezione ottagona: h {310}, $\frac{x}{I}$ *{940}, f {210}, φ {530};

8 bipiramidi a sezione quadrata: t {331}, b {221}, p {111}, ι {112}, θ {113}, χ {119}, e {101}, v {102};

11 bipiramidi a sezione ottagona: v {511}, s {311}, q {833}, z {211}, i {312}, d {421}, $\frac{y}{I}$ *{542}, $\frac{y}{II}$ *{841}, $\frac{y}{III}$ *{19.5.2}, $\frac{l}{I}$ *{10.8.5}, $\frac{l}{II}$ *{751}.

Le forme segnate con asterisco sono nuove. Esse quindi sono:

1 prisma a sezione ottagona $\frac{x}{I}$ {940} trovato nel cristallo $\frac{6822}{48} h_{,,}$.

5 bipiramidi a sezione ottagona trovate nel cristallo $\frac{6822}{48} i_{,,,}$ e cioè:

$\frac{y}{I}$ }542{	compresa nelle due zone	[211 : 120]	e [221 : 100]
$\frac{y}{II}$ }841{	»	[210 : 001]	e [511 : 110]
$\frac{y}{III}$ }19.5.2{	»	[511 : 310]	e [452 : 100]
$\frac{l}{I}$ }10.8.5{	»	[221 : 010]	e [885 : 100]
$\frac{l}{II}$ }751{	»	[331 : 210]	e [311 : 110]

e si presentano sempre con facce ridottissime e poco splendenti, da cui non si poterono avere buoni riflessi, e furono trovate in un solo cristallo. Tuttavia è fuori dubbio la presenza delle bipiramidi }542{, }841{, }751{, per ciascuna delle quali si riconobbero sperimentalmente le due zone in cui è compresa; le altre bipiramidi, quantunque siano espresse con simbolo molto semplice, e ciascuna di esse risulti per calcolo all'incontro di due zone conosciute e importanti, hanno bisogno di essere confermate da ulteriori studî. Il prisma }940{ è poi reso probabile dalla semplicità del simbolo e dal buon riflesso ottenuto, essendo quasi del tutto assente nel cristallo $\frac{6822}{42} h_{,,}$ la striatura della zona prismatica.

Le forme φ }530{, χ }119{, q }833{ sono state trovate per la prima volta nell'idocrasio del Monte Somma.

Le 26 forme sopraindicate si riuniscono a costituire 63 combinazioni diverse, distinguibili in 4 tipi. Nel primo tipo prevalgono le forme {100}, {111}; nel secondo {001}, {100}, {110}; nel terzo {001}, {100}, {110}, {111}; nel quarto {001}, {100}, {110}, {111}, {101}. In generale i cristalli sono ricchi di facce essendo molto diffuse le combinazioni di 7, 8 o 9 forme semplici. Il tipo di combinazione più frequente è il III a cui si riferiscono 28 combinazioni.

Sono forme costanti: {001}, {100}, {110};
diffusissime: {111}, {210}, {101};
diffuse: {312}, {311}, {113}, {310}, {511};
rare: {331}, {211}, {421}, {102}, {221}, 112};
rarissime: {530}, {119}, {883}, {940}, {542}, {841}, {19 . 5 . 2}, {10 . 8 . 5}, {751}.

Zoologia. — *Osservazioni ed esperienze sulla simbiosi dei Paguridi e delle Attinie.* Nota preliminare del dott. Gustavo Brunelli, presentata dal Socio B. Grassi.

La simbiosi dei Paguridi è oggetto di osservazione da antichissimo tempo, come ricorda Bohn. All'Acquario di Napoli, dove ho condotto le mie esperienze, la vasca dei Paguri, come ha rilevato Eisig costituisce poi una delle maggiori attrattive. Nell'iniziare le mie ricerche ero per ciò mosso più che altro dalla curiosità di osservare direttamente un fenomeno così interessante. Uno dei fatti che più desideravo di accertare, il modo come le Attinie vengono attaccate alla conchiglia abitata dal Paguro, è stato oggetto da parte mia di alcune ricerche che mi son sembrate necessarie, poichè mentre per l'*Adamsia palliata* si hanno le belle ricerche di Eisig, e di altri autori, altrettanto contraddittorie e non esaurienti mi son sembrate le notizie relative all'*Adamsia Rondeletii* (1). Data la diversità delle due Attinie e il loro diverso modo di comportarsi nel complesso simbiotico mi è sembrato che non fosse superflua una tale ricerca.

A guardare i rapporti tra i Paguri e le Attinie mi spingevano anche alcuni studî recenti che hanno posto in luce la complessità della fisiologia etologica delle Attinie, ricordo oltre le importanti osservazioni di Loeb e di Jennings gli interessanti studî sui ritmi vitali (Bohn, Piéron), d'altra

(1) Si deve rilevare quanta sia, per ciò che si riferisce alla biologia, la confusione relativa alla letteratura della simbiosi dei Paguri, pure trattandosi di argomento così interessante. Faurot, ad es., non cita Eisig a proposito dell'*Adamsia palliata*; Schäffer, che pure ha fatto una rassegna critica non cita i lavori di Faurot: la fisiologia etologica è una scienza senza archivi!

parte le esperienze dimostranti nei Paguridi una memoria associativa (Spaulding, Bohn e più recentemente Drzewina).

Stimolazione delle Attinie da parte dei Paguri. Sintesi dei simbionti [*Ricerche con Adamsia Rondeletii* (D. Chiaje) Andr *e Pagurus arrosor* Herbst].

Col botanico Bonnier io parlo di analisi e sintesi di un complesso simbiotico, e per brevità di linguaggio di « analisi e sintesi dei simbionti ». Il metodo che si deve applicare a qualsiasi complesso simbiotico tende a determinare il reciproco adattamento degli esseri simbiotici; esso è stato in parte usato da diversi autori anche a proposito dei Paguridi. Nelle nostre esperienze Paguri privati di Attinie sono poste in acquarii in cui si trovano Attinie fisse e libere in diversi stati fisiologici.

Per il nostro fine ho trovato che è meglio sperimentare con Paguri i quali abbiano una minore emotività (la emotività come Bohn ha rilevato varia per il suo grado nelle diverse specie di Paguri). In tali condizioni si trova il *Pagurus arrosor* il quale presenta anche il vantaggio delle sue notevoli dimensioni e similmente ad altre specie di Paguri, vive di solito in simbiosi coll'*Adamsia Rondeletii*.

È sperimentando appunto sul *Pagurus arrosor* che ho potuto stabilire i fatti che ora esporrò.

L'autore più recente che dal nostro punto di vista si è occupato dei rapporti tra i Paguri e l'*Adamsia Rondeletii* per quanto io sappia è Faurot, devo però rilevare che le sue osservazioni sono in gran parte erronee.

Ripetute esperienze mi hanno convinto che il Paguro per distaccare e attaccare le Attinie compie una serie di atti che può anche variare secondo lo « stato fisiologico » dell'Attinia.

Distinguo come *stimolazione per il distacco* la serie di stimolazioni compiute dal Paguro per distaccare l'Attinia È erroneo poi, come dice Faurot, che quando il Paguro distacca l'Attinia, questa ritiri i tentacoli e si trovi nello stato di onco (Gosse).

Ciò avviene solo nell'inizio o quando il Paguro tocca troppo fortemente l'Attinia, tra le reazioni più caratteristiche dei Celenterati intatti vi è quella di contrarre tutto il corpo in seguito agli stimoli energici di qualsiasi sorta (Jennings).

Se ciò dunque avviene specialmente nell'inizio, ciò non si verifica più tardi, questo sarebbe anche d'accordo con alcune esperienze fisiologiche, le quali dimostrano che nelle Attinie alla ripetuta stimolazione non subentra una reazione di difesa (Jennings nell'*Aiptasia*).

Debbo poi notare che normalmente il distacco non è mai brusco, ma si compie sempre mediante la lunga stimolazione di cui si è fatto cenno.

Questa stimolazione si effettua dal Paguro con una notevole delicatezza mediante i suoi arti con ripetuti colpi e strisciamenti (in senso longitudinale) sul corpo dell'Attinia.

È anche notevole che *questa stimolazione non si compie direttamente nella regione pedale, ma nella parte superiore e media del corpo.*

Quando poi il Paguro si imbatte in un'Attinia distaccata è notevole che non tenta sempre di attaccarsela al guscio, ma specialmente se l'Attinia si trovi nelle condizioni di onco, il Paguro compie un'altra serie di stimolazioni, che indico complessivamente come *stimolazione per l'attacco* e la cui durata può essere molto lunga. *Questa stimolazione che non ha per ciò la finalità del distacco. e che si effettua prima che il Paguro tenti di attaccare l'Attinia tenendola aderente al guscio, è di una notevole importanza anche perchè si effettua a preferenza nella regione pedale.*

L'effetto di questa stimolazione è in un incurvamento dell'Attinia e in una espansione del suo disco pedale.

Desta la più grande curiosità vedere come il Paguro si affanni alla stimolazione finchè il piede non ha risposto agli stimoli.

La stimolazione per l'attacco (come la precedente per il distacco) si compie colle tre paia anteriori di pereiopodi.

L'esistenza e la importanza di questo periodo della stimolazione e il suo significato biologico, sembrano del tutto essere sfuggiti agli autori.

Del pari è importante rilevare la serie di manovre compiute dal Paguro quando tenta successivamente di attaccarsi l'Attinia al guscio. Spesso si verifica che a questo fine il Paguro facendo leva col terzo arto ambulatorio di un lato porta la bocca della conchiglia in alto compiendo una rotazione col corpo in modo di usufruire di cinque arti liberi per lavorare all'attacco, così prosegue la stimolazione con alcuni arti mentre cogli altri (a preferenza i chelipedi) tiene ferma l'Attinia. Molte volte il Paguro abbandona l'Attinia prima che si sia completamente fissata. l'Attinia però trova allora due punti di appoggio (mediante il piede e i tentacoli) grazie all'incurvamento del suo corpo determinato dalle stimolazioni del Paguro, il raddrizzamento della colonna si effettua allora gradatamente mentre si ha l'adesione del disco pedale. Qui sorge la quistione se l'*Adamsia Rondeletii* possa direttamente attaccarsi. ciò che in particolare è stato sostenuto da Percival Wrigth. Io ritengo che ciò non avvenga normalmente, se in qualche caso però si verifica è grazie all'incurvamento del corpo dell'Attinia, che ciò è reso possibile, dapprima appoggiandosi essa coll'estremità anteriore del corpo finchè non avviene l'adesione del piede.

In base ai fatti da me osservati si debbono poi riguardare assolutamente erronee le conclusioni di Faurot, che l'*Adamsia Rondeletii* venga attaccata in modo che la sua posizione iniziale sia simile a quella normalmente assunta dall'*Adamsia palliata*, cioè ventrale, e che secondariamente

l'*Adamsia Rondeletii* per assumere la sua posizione ordinaria effettui degli spostamenti successivi la cui durata sarebbe molto lunga.

Dalle mie osservazioni emerge soprattutto questa constatazione: il Paguro stimola per una data finalità l'Attinia e il suo modo di compiere la stimolazione varia secondo lo stato fisiologico dell'Attinia. Sembrerebbe anzi che il Paguro capisca anche che stimolare l'Attinia, in un dato punto piuttosto che in un altro sia più o meno opportuno, come se conoscesse perfettamente le sinergie motrici dell'Attinia! Naturalmente ciò è istintivo per una parte, si può inoltre ritenere che intervengano fatti di memoria associativa. Ogni descrizione della serie di atti compiuti dal Paguro è inferiore alla realtà, e si può riguardare questo modo di effettuare le stimolazioni come una delle più meravigliose scene della vita istintiva. Nell'istesso tempo però deve rilevarsi la grande importanza che la memoria associativa ha nella esplicazione della più complesse attività istintive (1). Da questo punto di vista ci sembra inutile ricorrere all'idea della origine improvvisa dell'istinto, idea manifestata appunto da Emery a proposito dei Paguri distaccanti le Attinie, la nostra analisi ci permette infatti di guardare un poco più addentro in questi rapporti senza ricorrere a una tale teoria, che poteva solo legittimare la nostra imperfetta conoscenza.

Associazione delle sensazioni tattili e muscolari [*Ricerche con Eupagurus Priedeauxi* Leach, *e Pagurus arrosor* Herbst *con Adamsia Rondeletii* (D. Chiaje) Andr].

La grande sensibilità tattile dei Paguri è stata già rilevata da Bohn. Nella esperienza di Bohn i Paguri accecati sono capaci di ritrovare il guscio e di penetrarvi, ciò che io pure ho potuto osservare.

Bohn ha anche dimostrato nei Paguri l'importanza delle associazioni delle sensazioni tattili e muscolari. Quando il Paguro viene anche casualmente a contatto con una conchiglia o con un corpo di forma simile, effettua una serie di movimenti per penetrarvi (Bohn). Posso aggiungere queste altre osservazioni. Sull'*Eupagurus* ho innanzi tutto eseguito questa esperienza che ritengo fondamentale. Se all'*Eupagurus* si asporta l'addome, esso si preoccupa per la prima cosa di cercarsi una nuova dimora e venuto a contatto con una conchiglia compie una serie di movimenti rivolti a ricoverarsi in essa nascondendovi la parte posteriore del cefalo-torace! È uno spettacolo molto curioso quello offerto da un *Eupagurus* cui è stato amputato l'addome, quando dopo aver cercato un guscio ed esservi penetrato, torna di nuovo a procurarsi una abitazione ogni volta che si derubi della sua conchiglia.

(1) Anche nelle Attinie simbiotiche si rilevano fatti che si debbono in origine riferire alla memoria associativa, così il non emettere esse aconzie al contatto dei Paguri, come è stato osservato già da varî autori.

Un'altra esperienza si riferisce alla serie di movimenti relativi all'attacco dell'Attinia. Se con una certa destrezza si porta a contatto un'Attinia (*Adamsia Rondeletii*) tra il guscio e gli arti del Paguro (*Pagurus arrosor*) e si esercita una certa pressione, il Paguro comincia talvolta a lavorare per attaccarsi l'Attinia, come se riprendesse una serie di movimenti interrotti. Queste esperienze nel loro complesso mostrano la importanza dell'associazione delle sensazioni tattili e muscolari nella vita psichica dei Paguridi.

Società accidentali (*Alcock*) *o indifferenti* (*Weismann*) [*Ricerche con Actinia equina* L. *e Pagurist es oculatus* Fabr].

Loeb ha dimostrato che se l'*Actinia equina* non trova un altro corpo cui attaccarsi, essa si attacca al vetro dell'acquario e scivola lungo di esso; ma se nell'acquario si mette, ad esempio, una conchiglia di Mitilo e l'animale viene a contatto di essa mentre si sposta, esso vi aderisce e vi rimane sia la conchiglia vuota o abitata dal proprietario.

Nelle mie esperienze alcune *Actinia equina* poste nell'acquario con Paguri deadamsiati, finiscono coll'attaccarsi ai gusci abitati dai Paguri.

Ho osservato che i Paguri non sono affatto disturbati dalla presenza dei nuovi inquilini e seguitano a trascinarseli dietro come se si trattasse di Attinie simbiotiche, nè ho mai visto alcun tentativo da parte dei Paguri, di liberarsi degli insoliti ospiti. Questa esperienza ci porterebbe a guardare l'origine del complesso simbiotico come al tutto accidentale. Le Attinie si sarebbero da principio comportate come semplici « parassiti dello spazio » (Klebs), per usare una denominazione caratteristica, e non è che mercè un processo di selezione che si sarebbero costituite le simbiosi dalle società accidentali (Alcock) o indifferenti (Weismann). Da una parte la irritabilità per contatto dell'Attinia, dall'altra il vivere dei Paguri entro un guscio, in un ambiente limitato, si possono supporre come condizioni già sufficienti per il costituirsi di un complesso simbiotico. Si potrebbe anzi discutere questo punto in relazione alle idee di recente espresse da Cuénot, sull'evoluzione della specie per occupazione degli spazî vuoti.

Bürger ha visto che nella simbiosi tra l'*Antholoba reticulata* e l'*Hepatus chilensis* l'iniziativa è pure dell'Attinia, ma non ignoriamo che in altri casi l'iniziativa sembra del crostaceo, come nel fatto per la prima volta menzionato da Möbius di Crostacei portanti Attinie colle loro chele. Da questo e da altri fatti così è aperto l'adito anche alla supposizione espressa da Eisig, che vede nell'istinto di molti crostacei di coprirsi con oggetti estranei, un possibile punto di partenza dell'istinto simbiotico. Riguardo poi alla relazione tra le Attinie provviste di acontie e quelle che ne sono sprovviste, si può supporre che i Paguri abbiano operato una vera « selezione amicale » nel senso di Wasmann.

Questa selezione amicale spiegherebbe anche gli ulteriori rapporti che si sono stabiliti tra i Paguri e le Attinie. In ogni modo, l'importanza che ancora oggi la memoria associativa ha nella vita psichica dei Paguridi, ci fa respingere l'idea che la complessità delle manifestazioni della loro vita istintiva, siano solo spiegabili mercè l'origine improvvisa dell'istinto.

La teoria di Baldwin della « selezione organica » o della « selezione coincidente » (Plate), secondo la quale le abitudini si proseguono nelle generazioni dando tempo all'apparire di una coincidente variazione del plasma germinale (variazione coincidente di Morgan), rimane come una via intermedia tra quelli che negano la ereditarietà delle abitudini e quelli che solo in essa scorgono l'origine di ogni attività istintiva.

ELEZIONE DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni diedero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: Pizzetti Paolo e Maggi Gian Antonio.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Severi Francesco; per la *Meccanica*: Fantòli Gaudenzio.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Ruffini Angelo; per la *Fisiologia*: Aducco Vittorio.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per l'*Astronomia*: Bakhuyzen van de Sande E. G.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Poynting John Henry; per la *Chimica*: Gautier Armando.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Waldeyer Wilhelm ed Hertwig Richard; per la *Fisiologia*: Verworn Max ed Hermann Ludimar.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 4 luglio 1910; le elezioni dei Soci nazionali e dei Soci stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA
presentate nella seduta del 16 giugno 1910.

Albrecht Th. — Provisorische Resultate des Internationalen Breitendienstes auf dem Nordparallel in der Zeit von 1908. o bis 1910. o. Potsdam, 1910. 4°.

Ball (de) L. — Theorie der astrographischen Ortsbestimmung (Sonderabd. aus « Sitzungsb. d. k. Akademie d. Wissenschaften », Bd. cxviii). Wien, 1909. 8°.

Cabreira A. — Les mathématiques en Portugal. Lisbonne, 1910. 8°.

Ceresole G. — La cura delle artriti e delle miositi blenorragiche coi raggi Röntgen. (Estr. d. « Rivista Veneta di Scienze Mediche » 1910). Venezia, 1910. 8°.

Ceresole G. — La cura dell'ulcera perforante colle scintille di alta tensione. (Estr. d. « Rivista Veneta di Scienze Mediche » 1909). Venezia, 1909. 8°.

Ceresole G. — La teleradiografia. Venezia, 1909. 8°.

Ceresole G. — Le differenti indicazioni della talassoterapia secondo la spiaggia, la stagione e l'ora del giorno. (Estr. d. « Riv. Veneta di Scienze Mediche » 1909). Venezia, 1909. 8°.

Ceresole G. — L'oftalmo-reazione nelle malattie cutanee. (Estr. d. « Riv. Veneta di Scienze Mediche » 1909). Venezia, 1909. 8°.

Die neuen chemischen Institute der königlichen technischen Hochschule zu München. München, 1909. 4°.

Di-Stefano G. — Cenno storico sullo sviluppo degli studî geologici in Sicilia. Roma, 1910. 8°.

Eriksson J. — Les maladies des plantes cultivées. Stockholm, 1909. 8°.

Fossa-Mancini C. — Contributo alla teoria delle falde idriche nei terreni permeabili. (Estr. dagli « Ann. Soc Ingegn. e Archit. Ital. » 1910). Roma, 1910 4°.

Giordano Fed. — La misura delle deformazioni dei tubi e recipienti cilindrici sollecitati da pressione interna. Milano, 1910. 8°.

Lebon E. — Gaston Darboust. Biographie, bibliographie analytique des écrits. Paris, 1910. 8°.

Lebon E. — Henri Poincaré. Biographie, bibliographie analytique des écrits. (Savants du jour.). Paris, 1909. 8°.

Meli Rom. — Escursioni geologiche al Vesuvio e nei dintorni di Napoli. Roma, 1909. 8°.

Pickering E. C. — The future of astronomy. (Repr. from « The Popular Scien. Monthly » 1909). s. l. nè d. 8°.

Righi A. — Sulla jonizzazione dell'aria in un tubo di scarica posto nel campo magnetico. (Estr. dai « Rend. Sess. R. Acc. scien. Istituto di Bologna », an. 1909-10). Bologna, 1910 8°.

Righi A. — Sulla traiettoria percorsa da un elettrone attorno ad un ione nel campo magnetico. (Estr. dalle « Mem. R. Acc. delle Scienze dell' Istit. di Bologna ». S. VI, T. VII). Bologna, 1909. 4°.

Russo A. — Sui mutamenti che subiscono i mitocondri, od i materiali deutoplasmici dell'oocite di Coniglia in diversi periodi di inanizione. (Estr. d. « Archiv für Zellforschung » 5. Band.). Leipzig, 1910. 8°.

Turati Em. — La Zygaena transalpina Esp. e le sue forme italiane. Portici, 1910. 8°.

E. M.